This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

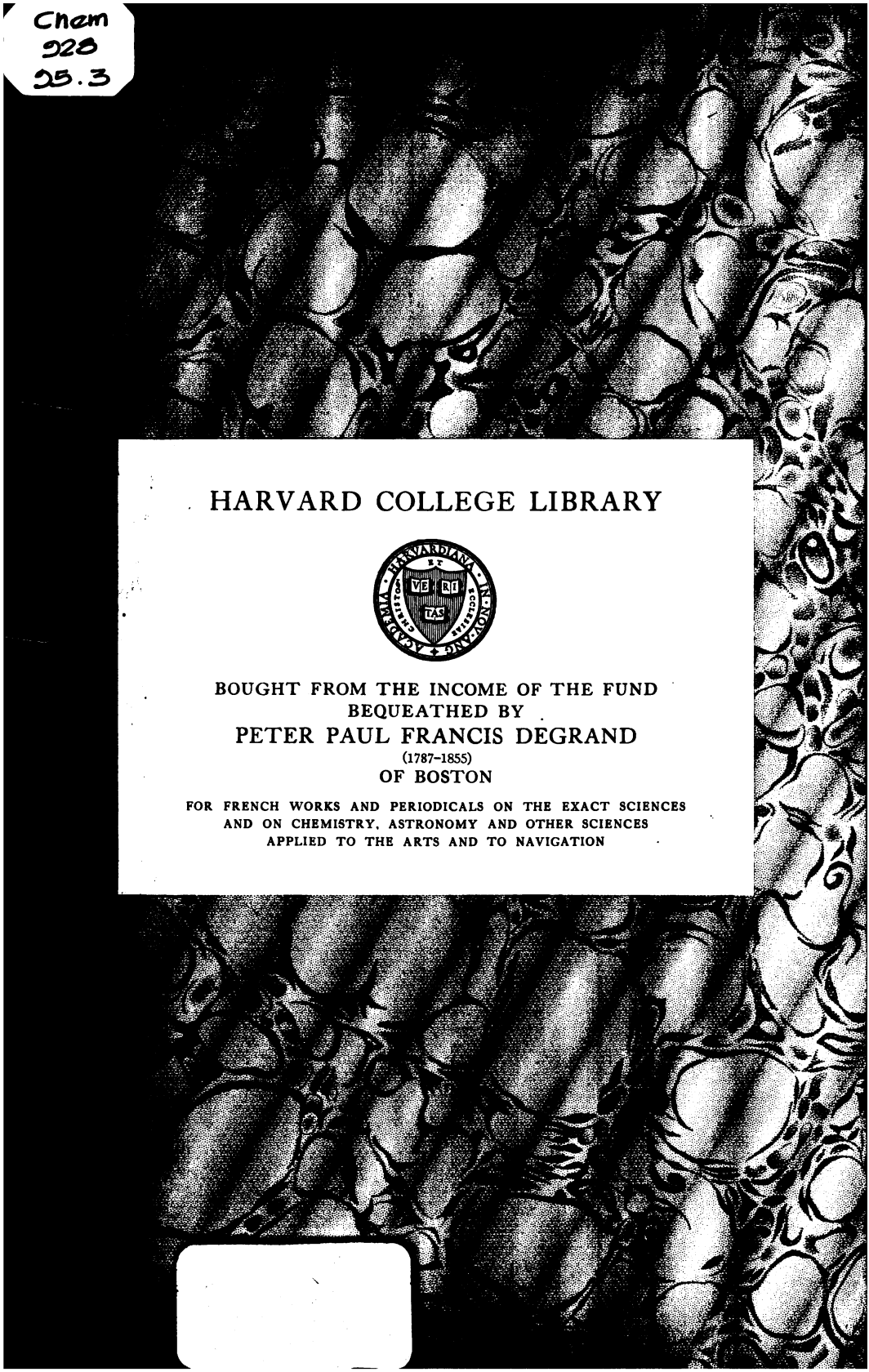
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

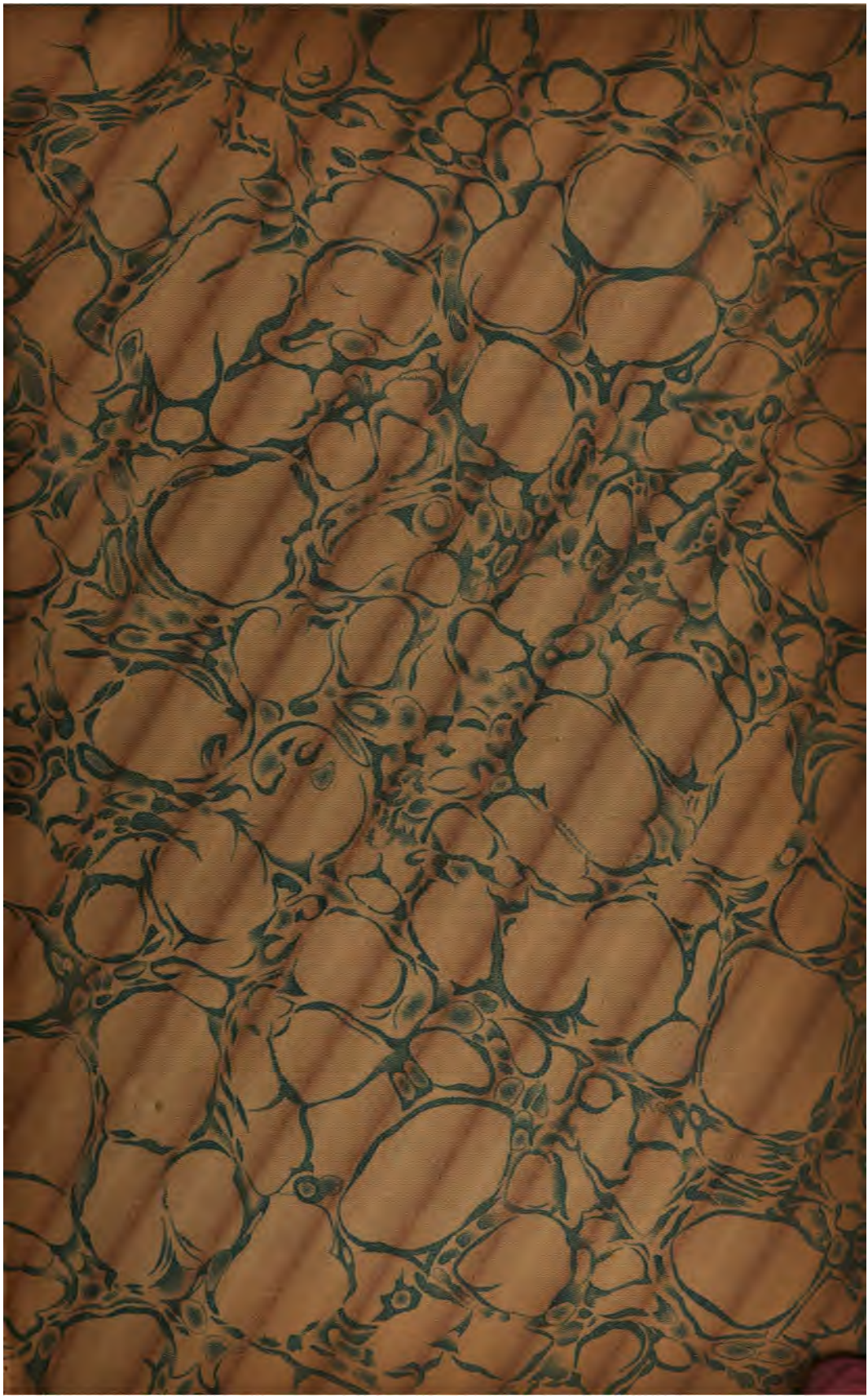
Chem
928
25.3



HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION



MÉTHODES D'ANALYSE

DES FONTES, DES FERS ET DES ACIERS

IMPRIMERIE C. MARPON ET E. FLAMMARION
RUE RACINE, 26, A PARIS.

MÉTHODES D'ANALYSE

DES FONTES

DES FERS & DES ACIERS

Par M. **Ad. CARNOT**, Inspecteur général des mines,
Membre de l'Institut.

(Extrait des ANNALES DES MINES, livraison d'Octobre-Novembre 1895.)

PARIS

Vve Ch. DUNOD & P. VICQ, ÉDITEURS

LIBRAIRES DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES

Quai des Grands-Augustins, 49

1895

Chem 928.95.3

HARVARD COLLEGE
FEB 7 1921
LIBRARY

Degrand fund

MÉTHODES D'ANALYSE

DES FONTES, DES FERS ET DES ACIERS (*)

Par M. Ad. CARNOT, Inspecteur général des mines,
Membre de l'Institut.

Les méthodes d'analyse des fontes, des fers et des aciers ont fait de grands progrès depuis une trentaine d'années, en même temps que les méthodes de fabrication de ces produits métallurgiques. Les progrès ont porté, les uns sur le degré d'exactitude et de sûreté des résultats, les autres sur la rapidité d'exécution des essais.

Suivant les circonstances, c'est à l'une ou à l'autre de ces qualités, que l'on attache le plus de prix.

S'agit-il d'essais à faire pour guider le contremaître ou l'ouvrier dans l'élaboration du métal, une très grande célérité sera indispensable. Est-ce, au contraire, un directeur d'usine ou un ingénieur, qui demande à l'analyse les éléments d'étude pour améliorer une fabrication défectueuse ou pour obtenir avec une fonte donnée une qualité spéciale d'acier, il aura besoin que les analyses soient très sûres et très exactes, dussent-elles exiger plusieurs jours de travail. Dans les transactions commerciales, lorsque l'acheteur veut faire contrôler la composition du métal, qu'il destine à tel ou tel usage, l'exactitude et la rapidité seront, en général, presque également nécessaires.

(*) Ce rapport a été rédige a la demande de la *Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction.*

Il convient donc que, pour la recherche des principaux éléments des métaux dont nous parlons, on s'attache à avoir des procédés d'essai les uns très précis, les autres surtout très rapides.

Il ne faut, d'ailleurs, pas demander trop à l'analyse chimique, qui doit se borner, en général à compléter les données fournies par les essais mécaniques ou physiques et non tendre à les remplacer. Son rôle est de faire connaître la nature et les proportions des éléments qui entrent dans la composition du métal; tout au plus peut-elle parvenir à déterminer leur état chimique réel, variable parfois suivant les circonstances de température et les efforts mécaniques, auxquels le métal a été soumis.

Quant aux qualités du métal, qui dépendent non seulement de sa constitution chimique, mais aussi de l'arrangement relatif des particules métalliques, de leur forme, de leur écartement, des tensions intérieures qui peuvent exister entre elles, en un mot, des différents effets physiques produits par l'action du marteau, de la presse, du laminoir, etc., ou par un refroidissement plus ou moins rapide, il convient, pour les apprécier, de recourir aux épreuves physiques et mécaniques ou bien, dans certains cas, à l'examen micrographique du métal convenablement préparé.

Avant d'exposer les différents essais chimiques à exécuter sur les échantillons de métal que l'on doit examiner, je dirai quelques mots des précautions nécessaires pour le choix et la préparation de ces échantillons.

PRISE D'ESSAI POUR L'ANALYSE.

Pour que l'échantillon analysé présente la composition moyenne de la pièce de métal, il convient d'opérer la prise d'essai sur une assez grande épaisseur ou bien de

la prélever partie à la surface, partie au centre; car il y a quelquefois des différences de composition sensibles entre ces régions. Je citerai notamment la teneur en carbone, qui est plus grande vers la surface qu'au centre dans les fontes grises rapidement refroidies et moindre dans les fers.

Lorsqu'on se sert d'un foret, il est bon de percer la pièce du métal dans toute son épaisseur et de faire des tournures fines et égales, pour que leur mélange représente aussi bien que possible la composition générale de la pièce.

Les fontes dures et cassantes (*fontes blanches*, *spiegel*, etc.) peuvent être réduites en fragments au moyen du marteau et de l'enclume et pulvérisées dans un mortier d'acier, dont la surface intérieure a été durcie par la trempe; le pilon est de même durci à l'extrémité seulement.

La *fonte grise* ne se laisse pas pulvériser par le choc, mais peut être préparée, en poudre fine, au moyen d'une lime dure. La lime convient aussi fort bien pour les *fers malléables* et pour les *aciers doux*. On peut lui substituer avec avantage, au point de vue de la rapidité de l'opération, une machine à percer ou à raboter, à la condition d'aller lentement, pour ne pas trop échauffer l'instrument, et d'employer un foret ou un ciseau à arête mousse, surtout si le métal est un peu dur.

Les *aciers trempés* sont très difficiles à attaquer soit par la lime, soit par le foret; on peut les adoucir en les portant au rouge, mais à la condition d'éviter le contact de l'air qui pourrait diminuer leur teneur en carbone; on y réussit en chauffant la pièce dans un creuset de porcelaine placé dans un creuset de terre avec fragments de charbon dans l'intervalle. Mais il ne faut pas oublier que cette opération modifie l'état chimique du carbone.

Si l'on a affaire à des aciers *non trempés* ou *recuits*, on peut obtenir de la poudre ou des copeaux minces à

l'aide d'une lime ou d'un foret mousse en acier très dur, tel que l'acier au chrome ou au tungstène.

Lorsque la lime est neuve et recouverte de graisse, il faut avoir soin de la nettoyer parfaitement avec de l'éther et de rejeter les premières limailles obtenues, qui pourraient retenir un peu de matière carburée. Les machines à percer ou à raboter sont aussi presque toujours enduites de matières grasses; il faut préserver de leur contact les copeaux de métal en les recevant directement sur une feuille de papier.

Si l'on n'est pas assuré de l'absence de toute matière grasse, il convient de laver le métal avec de l'éther. Cette précaution peut être prise dans tous les cas.

ESSAIS CHIMIQUES.

Parmi les éléments que l'on peut rechercher dans les aciers, les fers ou les fontes, il en est qui s'y rencontrent d'une manière à peu près constante, comme le *carbone*, le *silicium*, le *phosphore*, le *soufre*, en sorte qu'il est pour ainsi dire inutile de faire aucune opération préliminaire qualitative et que l'on peut procéder directement à l'opération, qui permettra d'en apprécier la proportion, c'est-à-dire au dosage.

Le *manganèse* s'y trouve très souvent; le *cuivre*, le *cobalt*, le *nickel*, le *titane*, l'*arsenic*, le *vanadium* beaucoup plus rarement; le *chrome* et le *tungstène* ne se rencontrent, sauf de rares exceptions, que dans des produits où ils ont été introduits à dessein. Il en est de même, le plus souvent, de l'*aluminium;* cependant ce métal peut aussi exister en petite proportion dans les aciers obtenus à très haute température sur des soles alumineuses. D'autres métaux terreux, alcalino-terreux ou alcalins pourraient aussi se rencontrer en très petites

quantités dans les fontes ou les aciers; mais leur présence, très rarement vérifiée, ne semble pas avoir une influence notable sur la qualité du métal. Il en est de même des gaz, dont on a constaté l'existence, mais dont le rôle n'est pas encore défini.

Sans m'arrêter aux essais qualitatifs, dont on se dispense souvent, surtout lorsque l'on connaît l'origine et le mode de fabrication des produits, j'aborderai aussitôt la question des essais quantitatifs nécessaires pour déterminer la proportion de chacun des éléments.

Un grand nombre de méthodes différentes ont été proposées, depuis qu'on s'applique à perfectionner l'analyse des produits métallurgiques; les divers laboratoires se servent de procédés variés, qui, souvent, conduisent à des résultats divergents. Je laisserai de côté les méthodes incertaines ou d'une exécution trop difficile et je m'attacherai spécialement à celles qui me semblent être le plus exactes et le plus facilement applicables dans tous les laboratoires; cependant, à côté de méthodes analytiques précises, mais plus ou moins longues ou délicates, je crois devoir exposer aussi les procédés rapides et simples, s'il en existe, qui peuvent conduire à des résultats suffisamment approchés.

DOSAGE DU CARBONE.

On n'avait guère distingué, jusqu'à ces derniers temps, dans les analyses de fontes et d'aciers, que deux formes différentes de carbone : le *carbone libre* ou *graphite*, qui reste isolé, lorsqu'on dissout le fer par l'acide chlorhydrique, et le *carbone combiné*, qui se transforme pendant cette attaque en carbures d'hydrogène : le premier existant surtout dans les fontes grises, le second dominant dans les fontes blanches.

Les idées se sont modifiées depuis peu, à la suite des remarquables études faites en Angleterre par Sorby et Abel, en Allemagne par Martens, Wedding, Müller et Ledebur, en France par Forquignon, Osmond et Werth, sur la microstructure des fers carburés et leur constitution physique et chimique.

Les recherches de **métallographie microscopique** ont conduit à reconnaître, dans les différentes variétés d'aciers, cinq constituants distincts, qui, d'après Osmond (*), peuvent être définis de la manière suivante :

1° La *Ferrite*, qui est du fer sensiblement pur;

2° La *Cémentite*, qui est du carbure de fer dur répondant à la formule probable Fe^3C; elle forme, dans les aciers de cémentation, des lamelles de grandes dimensions relatives, faciles à isoler;

3° La *Sorbite*, où le carbone paraît être à l'état de carbone de trempe et qui, ordinairement entremêlée avec la cémentite, forme avec elle un mélange désigné sous le nom de *Perlite;*

4° La *Martensite*, constituant principal des aciers trempés, formée de cristallites de fer tenant le carbone de trempe en dissolution;

5° La *Troostite*, qui accompagne et borde habituellement la martensite dans les aciers trempés.

Les **essais chimiques par les acides** fournissent des indications d'un autre genre, dont la correspondance avec les précédentes n'est pas encore parfaitement établie. Ils permettent de distinguer quatre états différents du carbone : le *graphite*, le *carbone graphitique de recuit*, le *carbone du carbure normal* et le *carbone de trempe*.

(*) Communication du 23 novembre 1894, à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale; *Annales des mines*, août 1895, p. 153.

Les travaux d'Abel, Müller, Ledebur, Forquignon, Osmond et Werth, ont permis d'établir assez nettement la distinction de ces variétés, à la fois d'après leur origine et d'après leurs caractères chimiques (*).

1° Graphite. — Le *graphite* proprement dit ne se trouve que dans les fontes grises et truitées; il s'y forme sous l'action du silicium, lorsque le métal passe de l'état fondu à l'état solide. La solubilité du carbone décroissant avec la température, il se sépare et cristallise, si le refroidissement n'est pas trop rapide.

Le graphite reste insoluble, en paillettes cristallines, quand on attaque la fonte par l'acide chlorhydrique, même à l'ébullition.

2° Carbone graphitique de recuit (*graphite invisible* de Forquignon, *graphitische Temperkohle* de Ledebur). Cette forme spéciale du carbone se rapproche de la précédente par ses propriétés chimiques, mais elle se produit dans des conditions différentes; elle résulte de la transformation du carbone combiné, lorsque le métal, sans cesser d'être à l'état solide, est soumis à une température suffisamment élevée et soutenue. Ces circonstances se présentent notamment dans le recuit des pièces de moulage, dans la fabrication de la fonte malléable; mais du carbone graphitique peut aussi se trouver dans les pièces d'acier dur, qui ont été simplement refroidies avec lenteur.

Le carbone graphitique de recuit reste, comme le graphite, inattaquable par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant; mais il s'en distingue par son aspect amorphe, noir foncé et terne, tandis que le graphite est feuilleté et d'éclat métalloïde. Il s'en distingue aussi par

(*) Nous empruntons une bonne part de cet exposé au remarquable travail de Ledebur : *Stahl und Eisen*, 1888-1891; traduction par Osmond, *Bull. de la Société d'encouragement*, septembre 1893.

l'action qu'il éprouve de l'oxygène et de l'hydrogène à une température élevée; car, d'après les expériences de Forquignon (*), il disparaît à la longue, lorsque le métal est chauffé au contact d'oxyde de fer ou d'autres oxydants et paraît se transformer en carbure volatil dans un courant d'hydrogène sec au rouge (*), tandis que le graphite reste complètement inaltéré dans les mêmes conditions.

3° CARBONE DU CARBURE OU CARBONE DE LA CÉMENTITE (*carbone de recuit* d'Osmond, *gewöhnliche Carbidkohle* de Ledebur).

Cette forme de carbone combiné se rencontre dans presque tous les fers carburés; elle se distingue très nettement des deux précédentes, parce qu'elle donne lieu à la formation de carbures d'hydrogène, lorsqu'on dissout le métal par l'acide chlorhydrique concentré, surtout à chaud. Si l'on se sert, au contraire, d'acide chlorhydrique ou sulfurique très étendu et froid, on arrive à dissoudre le fer et à laisser le carbure de fer sous forme de petits grains, de forme irrégulière, d'aspect argenté ou nacré (Sorby), qui est un composé défini, avec proportions à peu près constantes de carbone et de fer (1 p. en poids du premier pour 14 p. du second); les recherches d'Abel et de Müller, faites par des méthodes différentes, conduisent sensiblement à la formule Fe^3C.

Ce carbure se sépare, avec dégagement de chaleur, entre 700 et 600°, pendant le refroidissement lent de la masse métallique (Osmond); il se décompose, au contraire, avec absorption de chaleur, pendant le chauffage, entre les mêmes limites de température.

Lorsqu'on dissout le fer par l'acide sulfurique très étendu (20 centimètres cubes d'acide à 1/10 pour 1 gramme de métal) à froid et à l'abri de l'air, on laisse le carbure

(*) *Ann. de phys. et de ch.*, 5e série, t. XXIII.

inattaqué et on peut, au bout de plusieurs jours, l'isoler par filtration sur l'amiante, le laver et l'analyser (Müller).

Si l'on traite à froid par l'acide nitrique ($d = 1{,}20$) le métal qui contient ce carbure, il se forme des flocons bruns qui se séparent du liquide; mais si l'on vient à chauffer, ces flocons se dissolvent sans dégagement de gaz, en donnant une liqueur brune assez stable (Osmond et Werth) (*).

4° Carbone de trempe (*Härtungskohle*, *hardening carbon*). Cette forme de carbone, qui existe en quantité plus ou moins sensible dans tous les fers carburés, se rencontre en proportion dominante dans l'acier trempé, qui lui doit sa dureté. La proportion en est d'autant plus grande, pour un même acier, que le refroidissement a été plus rapide; mais elle varie aussi, dans le cas d'un refroidissement lent, avec la teneur en carbone total et dans le même sens; il en existe à peine dans le fer doux; mais on en trouve des quantités notables dans l'acier dur et dans la fonte blanche, même lorsqu'ils n'ont été soumis à aucun refroidissement rapide, comme celui qui produit la trempe.

Lorsqu'on attaque le métal par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique très étendu, à la température ordinaire, comme dans la méthode de Müller, le carbone de trempe est transformé en carbures d'hydrogène gazeux, très odorants, tandis que le carbure normal reste inattaqué.

La distinction peut aussi se faire par l'action de l'acide azotique ($d = 1{,}20$); car cet acide, en dissolvant le métal à la température ordinaire, donne d'abord un liquide presque incolore avec un dépôt noir; mais celui-ci disparaît en quelques minutes, au repos, et très rapidement, si l'on agite, en colorant la liqueur en brun. Lorsqu'on

(*) *Ann. des mines*, 1885, t. VIII.

chauffe, la teinte diminue, en même temps qu'il y a dégagement de gaz (Osmond et Werth).

Je pense qu'il sera possible de mettre à profit les observations de Müller et celles d'Osmond et Werth pour le dosage quantitatif des deux variétés de carbone; mais les expériences que j'ai tentées à ce sujet n'ont pas encore donné des résultats assez sûrs, pour que je croie pouvoir indiquer ici la méthode suivie.

Au point de vue qualitatif, on peut procéder de la manière suivante à la recherche des quatre variétés de carbone :

1° Traiter 2 grammes du métal à examiner par 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ($d = 1,12$), chauffer à l'ébullition, puis recevoir et laver sur un petit filtre d'amiante.

Le *graphite*, s'il y en a, apparaît sous forme de paillettes caractéristiques; le *carbone graphitique de recuit* forme un résidu noir amorphe, terne, visible à l'œil ou à la loupe et assez facile à distinguer du graphite cristallin. De petites quantités non discernables à l'œil, se reconnaîtraient encore à l'acide carbonique produit par la combustion du résidu.

2° Attaquer à froid, dans une petite fiole entourée d'eau, 2 grammes du métal par 25 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1,20$), terminer en agitant, puis laisser reposer.

Le *carbone de trempe* se révèle par une coloration brune plus ou moins sensible de la liqueur devenue limpide; le *carbone du carbure* forme un dépôt brun reconnaissable; mais à ce dépôt peuvent être mêlés des grains ou des paillettes noires de graphite ou de carbone graphitique.

Si l'on chauffe pendant quelques minutes, le *carbone du carbure* se dissout en colorant la liqueur en brun. Après repos, on peut alors reconnaître la présence du

graphite et du *carbone graphitique de recuit*, restés insolubles au fond de la fiole.

Je vais maintenant exposer les différentes méthodes qui permettent de déterminer le *carbone total* et les opérations par lesquelles on fixe les proportions du *graphite* et du *carbone amorphe*, en désignant sous le premier nom tout le carbone qui reste insoluble sous les actions successives de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique et sous le second le carbone qui disparaît sous l'action de ces deux acides.

CARBONE TOTAL.

On peut opérer le dosage du carbone total soit par les méthodes de voie sèche, soit par les méthodes de voie humide. Les unes et les autres sont susceptibles d'une grande précision.

I. — Méthodes de voie sèche.

Les fers, les fontes et la plupart des aciers peuvent être oxydés entièrement dans un courant d'oxygène au rouge vif; l'acide carbonique produit est alors recueilli dans une solution de potasse ou dans une solution de baryte. — Certains aciers et surtout les produits riches en chrome, en tungstène, en titane, résistent très longtemps à l'action de l'oxygène, mais peuvent être attaqués par du bisulfate de potasse. — De là deux procédés différents à adopter suivant la nature de l'acier.

A. — *Oxydation par l'oxygène au rouge.*

L'appareil est disposé à peu près comme celui qui est employé pour les analyses organiques et spécialement pour l'analyse des combustibles minéraux, sauf les diffé-

rences qui résultent de ce qu'on ne s'occupe pas du dosage de l'hydrogène, mais exclusivement du dosage du carbone.

Il importe au plus haut degré que le métal à analyser ait été réduit en poudre extrêmement fine et pour ainsi dire impalpable, soit qu'on l'ait obtenue en broyant dans le mortier d'acier et passant au tamis fin de tôle, soit qu'on l'ait préparée au moyen d'une lime en acier fortement trempé.

Après avoir pesé 1 ou 2 grammes de la poudre, suivant la nature de la matière, on la verse dans une nacelle en platine assez longue pour qu'elle y forme une couche de faible épaisseur. La nacelle est déposée dans un tube de porcelaine de 20 millimètres environ de diamètre et 65 à 70 centimètres de longueur. On facilite l'oxydation en obligeant le courant de gaz oxygène à s'infléchir vers le fond de la nacelle et adoptant, à cet effet, la disposition suivante, indiquée par Blair (*Chemical News*, vol. LXIV, p. 66).

La nacelle est recouverte par une feuille de platine ayant à peu près même longueur et même largeur, sur laquelle on a pratiqué à l'avance, de distance en distance, des fentes demi-circulaires et formé ainsi de petites ailettes de métal, qu'on soulève sous un angle de 40 à 45 degrés et qu'on dirige vers le côté d'où doit venir le courant gazeux (Pl. X, *fig.* 1).

Le tube de porcelaine est disposé sur une gouttière en fer dans un fourneau à gaz ou, à défaut de gaz, dans un fourneau à charbon de bois, de telle sorte qu'on puisse chauffer le tube et son contenu jusqu'au rouge clair (*fig.* 2).

A la suite de la nacelle, on place un tampon d'amiante calciné à peu près aux trois cinquièmes ou aux deux tiers de la longueur du tube, puis une colonne d'oxyde de cuivre en gros grains, mêlé de tournure de cuivre oxydée, dans le but de peroxyder au rouge les traces d'oxyde de

carbone qui auraient pu se former. La colonne d'oxyde de cuivre est maintenue par un second tampon d'amiante calciné, placé à quelques centimètres de l'extrémité du tube. Celui-ci doit être parfaitement fermé par des bouchons de liège fin ou de caoutchouc, assez éloignés du fourneau, pour ne pas risquer de s'échauffer et de donner des produits carbonés gazeux, et traversés par des tubes de verre, qui les relient, d'une part aux vases servant à la conduite et à la purification de l'oxygène, de l'autre aux flacons destinés à retenir l'acide carbonique.

L'oxygène est fourni par un gazomètre ou par un récipient à gaz comprimé. On trouve aujourd'hui dans le commerce des cylindres à parois métalliques très résistantes renfermant le gaz comprimé à différentes pressions, notamment à 40 atmosphères. On peut les relier directement à l'appareil, en ouvrant d'avance et avec beaucoup de précaution le robinet et faisant arriver le gaz dans l'eau pour s'assurer que le courant est assez lent. On peut aussi faire passer le gaz du cylindre dans de petits récipients en cuivre, disposés à la façon des gazomètres des usines et donnant, au moyen de poids mobiles, une pression régulière au gaz.

On peut craindre que le gaz oxygène fourni par le commerce renferme quelques vapeurs carburées provenant des pompes à compression. Il est donc prudent de faire passer le gaz, au sortir du récipient, dans un tube de porcelaine réfractaire de $0^m,50$ de long et $0^m,015$ de diamètre, contenant de l'oxyde de cuivre granulé sur $0^m,20$ ou $0^m,25$ de sa longueur (Pl. X, *fig.* 3). (On peut remplacer ce tube par un tube de platine d'un demi-millimètre de diamètre, comme celui de Särnström, voir p. 34). Ce tube est chauffé au rouge sur un petit fourneau à gaz très simple, tel que le fourneau de Fletcher, de $0^m,30$, dont on ne chauffe pas les deux extrémités; en outre, on fait sortir le tube de $0^m,10$ à 0^m12, afin d'éviter l'échauffement

des bouchons de caoutchouc placés aux extrémités. Un tube à boules (A) rempli d'une solution de potasse caustique, placé à la suite du tube de porcelaine, débarrasse l'oxygène de l'acide carbonique qui pouvait être primitivement contenu dans le gaz et de celui qui pourrait provenir de la combustion des vapeurs carburées. Cet appareil de purification a été fort justement recommandé par Dudley et Pease, sous le nom de *fourneau de chauffe préalable* (*preheatingfurnace*).

Après avoir traversé la solution alcaline, le gaz achève de se purifier en passant successivement (Pl. X, *fig.* 2) dans un tube à ponce sèche (B), un tube à fragments de potasse (C) et un tube en U à chlorure de calcium (D). L'oxyde de cuivre doit avoir été, de son côté, purifié par une calcination dans l'hydrogène au rouge vif pendant une demi-heure et par une seconde calcination dans un courant d'oxygène jusqu'à réoxydation complète.

A la suite du tube à combustion, on place un petit tube en U, contenant de la ponce imprégnée d'une solution saturée d'acide chromique (E), afin d'oxyder et d'arrêter les traces d'acide sulfureux, qui pourraient s'être produites par la combustion de sulfures. Vient ensuite un tube (F) à chlorure de calcium desséché et non fondu, pour retenir l'humidité du courant, sans agir sur l'acide carbonique ; dans la crainte qu'il renferme un peu de chaux caustique, il faut avoir la précaution de le soumettre à l'avance pendant quelque temps à un courant d'acide carbonique et ensuite de chasser entièrement ce gaz par un courant d'air sec.

On peut remplacer la ponce chromique par un peu de bioxyde de plomb placé entre deux tampons de coton dans la courbure du tube en U, dont les deux branches sont remplies de chlorure de calcium. L'appareil est ainsi un peu plus simple et l'acide sulfureux est également bien retenu.

On termine par l'une des dispositions ci-après (α) ou (β) :

(α). — On place à la suite un tube à boules contenant une solution de potasse à 20 p. 100, et enfin un tube à chlorure de calcium, préparé comme le précédent, pour retenir l'humidité empruntée par le gaz à la solution de potasse. Le meilleur tube à boules, pour l'absorption complète de l'acide carbonique, paraît être celui de Schlœsing, à serpentin presque horizontal, où le gaz reste en contact avec la solution sur un long parcours, avec les perfectionnements de détail apportés par Mahler (extrémité évasée, pieds et bouchons en verre donnant plus de facilité pour l'assemblage, la pose et le remplissage). Le petit tube à serpentin hélicoïdal de Maquenne est également très bon, surtout lorsqu'il y a peu d'acide carbonique à retenir et à peser.

Après avoir préparé et réuni entre elles les différentes parties de l'appareil, on en chasse l'air par l'oxygène, puis on s'assure qu'il tient parfaitement le gaz sous une pression au moins égale à celle que l'on se propose d'employer, sans recourir à un aspirateur.

On commence par porter au rouge, sur $0^m,15$ environ de longueur, le tube de porcelaine avec oxyde de cuivre du fourneau à surchauffer; pendant ce temps, on pèse ensemble les deux derniers tubes (G) à potasse et (H) à chlorure de calcium, soit remplis d'air, soit remplis d'oxygène; puis on les remet en place et on règle le courant gazeux, de manière à dégager d'abord 30 et plus tard 60 bulles de gaz environ par minute à travers la première solution de potasse.

On chauffe alors graduellement jusqu'au rouge la partie du tube qui contient l'oxyde de cuivre et, lentement, on fait avancer le feu jusqu'à la nacelle, qu'on maintient au rouge pendant deux ou trois heures; il ne faut pas aller trop vite, pour ne pas risquer d'agglomérer la poudre métallique au début.

Lorsqu'on suppose que l'oxydation est terminée, on éteint le feu et, en même temps, on ralentit le courant gazeux, qu'on arrête tout à fait pour peser les deux tubes à potasse et à chlorure de calcium remplis soit d'air, soit d'oxygène, dans les mêmes conditions qu'au début de l'opération. On préfère avoir les tubes pleins d'air; mais on les laisse remplis d'oxygène, lorsque les opérations doivent se succéder rapidement, sans intervalle, afin d'éviter les pertes de temps.

Le poids du carbone se déduit de celui de l'acide carbonique retenu par la potasse, en multipliant l'augmentation de poids par le coefficient $\frac{C}{CO^2} = 0{,}27273$.

Lorsqu'on ignore si le métal est plus ou moins facilement oxydable, il est prudent de remettre les tubes en place et de recommencer à chauffer dans le courant d'oxygène pendant une heure encore, à une température au moins égale à celle que l'on a atteinte la première fois et de vérifier ensuite si le poids des tubes n'a pas varié.

On peut ensuite, en traitant le métal oxydé par de l'acide chlorhydrique étendu, s'assurer s'il ne reste pas de fer non transformé, qui donnerait lieu à un dégagement de bulles gazeuses odorantes.

Cette simple opération de voie sèche, qui ne donne pas beaucoup de peine en dehors du premier montage de l'appareil, si l'on dispose du gaz pour le chauffage et de l'oxygène pour la combustion, fournit des résultats très sûrs, lorsque le métal à analyser n'est pas de nature résistante à l'oxydation et peut être réduit en poudre suffisamment fine.

(β). — Si l'on craint que l'augmentation de poids soit trop faible et ne donne qu'un dosage incertain de l'acide carbonique et, par conséquent, du carbone, on peut remplacer la solution de potasse caustique (G), par une

solution saturée d'hydrate de baryte, dans laquelle on a fait dissoudre 20 p. 100 de potasse, qu'on a ensuite filtrée et conservée à l'abri de l'air. Le contenu du tube à absorption (dont l'augmentation de poids pourrait d'ailleurs être déterminée comme dans le cas précédent, pour servir de contrôle), est versé, ainsi que l'eau employée au lavage de ce tube, dans un demi-litre d'eau distillée bouillante ; on y ajoute une solution de chlorure de baryum à 20 p. 100 en léger excès ; le carbonate de baryte produit se laisse facilement filtrer et laver à l'eau bouillante. On le redissout par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et on précipite la baryte à l'état de sulfate, qu'on filtre, lave, calcine et pèse. Le poids du sulfate de baryte sert à calculer celui du carbone en multipliant par le coefficient : $\frac{C}{BaO.SO^3} = 0{,}05150$. Le dosage est assurément plus long de cette manière ; mais il peut aussi être plus précis, le coefficient étant plus de cinq fois moindre que le précédent. Dans le cas de potasse décarbonatée par la baryte, le tube Schlœsing ne conviendrait pas, à cause de l'obstruction possible du serpentin par le carbonate alcalino-terreux précipité ; on emploiera alors un tube à boules, comme celui de Péligot ou comme celui (β) qui est représenté dans la *fig.* 4.

Le mode de dosage qui précède est une modification des méthodes employées successivement par *Berzélius*, *V. Regnault*, *H. Rose*, *Rivot* et *Wœhler*.

Nous ne décrirons pas la méthode fondée sur l'*emploi d'un courant de chlore sec* au rouge faible et la volatilisation de tous les éléments autres que le carbone (*Berzélius*, *Wœhler*) ; elle peut donner de bons résultats pour l'analyse des fontes, mais son emploi expose à des pertes notables, pour peu que le courant gazeux retienne d'humidité.

B. — *Oxydation par le bisulfate de potasse au rouge.*

Les aciers spéciaux au chrome, au tungstène, au titane, et, en particulier, les produits riches en métal étranger, que l'on connaît sous les noms de *ferrochromes*, *ferrotitanes*, *ferrotungstènes*, ne s'oxydent qu'imparfaitement par l'oxygène au rouge; ils sont d'ailleurs, ainsi que certaines fontes, incomplètement attaquables par voie humide. Ces produits, dont la teneur en carbone est généralement élevée, se prêtent à l'emploi de la méthode du bisulfate de potasse, à la condition que le métal soit en poudre très fine. L'oxydation se fait aux dépens de l'acide sulfurique anhydre, qui se transforme en acide sulfureux, tandis que le carbone passe à l'état d'acide carbonique. La peroxydation du carbone est d'ailleurs assurée par un courant d'oxygène et par de l'oxyde de cuivre.

On opère sur 1 ou 2 grammes de métal réduit en poussière très fine, qu'on mélange intimement avec un poids trente fois ou au moins vingt fois égal de bisulfate de potasse préalablement fondu et pulvérisé. Le mélange est placé dans une nacelle de platine de capacité suffisante, ayant, par exemple, 15 centimètres de longueur sur 20 et 25 millimètres de hauteur et de largeur, qu'on introduit dans un tube de porcelaine de 55 centimètres de long et 30 millimètres de diamètre, placé sur un fourneau à gaz de 35 centimètres de long, à sept brûleurs (Pl. X, *fig.* 4).

Au delà de la nacelle se trouve une colonne d'oxyde de cuivre, maintenue entre deux tampons d'amiante. Le tube doit sortir assez du fourneau pour qu'il n'y ait pas à craindre une altération des bouchons de caoutchouc; on peut éviter tout danger en entourant les deux parties extérieures du tube de réfrigérants à courant d'eau.

Un gazomètre ou un cylindre à fortes parois fournit un courant lent d'oxygène, qu'on fait passer d'abord dans un fourneau de chauffe, s'il y a lieu, puis dans deux flacons à boules (système Schlœsing-Mahler) contenant : le premier une solution de potasse, le second de l'acide sulfurique concentré. L'oxygène purifié traverse le tube à combustion (AB). Le courant gazeux trouve ensuite un petit flacon (C) renfermant une solution sulfurique d'acide chromique à 15 p. 100, destinée à peroxyder l'acide sulfureux et à le retenir, puis un flacon vide (D) servant à condenser la vapeur d'eau, enfin un tube en U à ponce imprégnée d'acide chromique concentré (E) pour compléter l'oxydation. Il passe alors dans un flacon et un tube à ponce sulfurique (F, G), où il se dessèche entièrement, et finalement dans l'appareil absorbant pour acide carbonique (α), constitué par un tube à absorption (Schlœsing-Mahler ou Maquenne), rempli de potasse à 20 p. 100 (H), et par un tube en U effilé (K), garni de chaux sodée dans la première branche et de ponce sulfurique dans la seconde. Cet appareil, pesé avant et après l'opération, fait connaître le poids de l'acide carbonique formé et, par conséquent, celui du carbone.

On peut remplacer ce dispositif par le suivant (β), si l'on veut calculer le carbone d'après le poids du sulfate de baryte correspondant, comme nous l'avons dit plus haut : au sortir du tube à combustion le courant gazeux passe dans une petite fiole contenant une solution sulfurique d'acide chromique, puis dans un tube réfrigérant et dans un tube en U à ponce chromique ; enfin de là dans un tube absorbeur à neuf ou dix boules formant colonne verticale ou, de préférence, inclinée, que l'on met en communication avec un aspirateur, afin de diminuer la pression du gaz à l'intérieur de l'appareil. Le tube est rempli d'une solution de potasse pure mêlée à une solution de baryte. On détermine, comme dans le premier cas, la pro-

duction du carbonate de baryte et ensuite la transformation en sulfate de baryte, que l'on pèse.

Pour une opération, l'appareil étant monté, on chauffe progressivement jusqu'au rouge l'extrémité du tube de porcelaine, qui contient l'oxyde de cuivre, et peu à peu la partie antérieure avec la nacelle, qu'on maintient au-dessous du rouge sombre pendant deux heures, tandis que le courant d'oxygène passe bulle à bulle. Le carbone étant alors presque entièrement oxydé, on achève la combustion en portant la nacelle au rouge sombre pendant une demi-heure, et activant un peu le courant de gaz. Pour dégager tout l'acide carbonique que pourrait retenir en dissolution la liqueur sulfurique et chromique, on approche un bec Bunsen, de manière à la porter à ébullition pendant quelques minutes; la vapeur d'eau est retenue dans les flacons qui suivent, l'acide carbonique est entraîné jusqu'au tube à potasse, où il s'absorbe (Méthode suivie à Unieux et dans d'autres usines de la Loire).

II. — Méthodes de voie humide.

Les méthodes de dosage du carbone par voie humide sont toutes fondées sur la dissolution complète du métal; le carbone peut être recueilli et ensuite pesé directement ou transformé en acide carbonique; il peut aussi être directement converti en acide carbonique pendant l'opération même de la dissolution.

On a proposé dans ce sens un très grand nombre de procédés; nous nous bornerons à rappeler qu'on a employé, pour la dissolution du métal, l'eau de chlore, le brome (Rivot), l'iode, le bichlorure de cuivre (Berzélius), le sulfate de cuivre avec chlorure de sodium, le chlorure double de cuivre et d'ammonium ou celui de cuivre et de potassium, le bichlorure de mercure (Boussingault), enfin un faible courant électrique (Weyl).

Le dosage du carbone dans le résidu s'obtient ensuite : soit par combustion dans l'air ou dans l'oxygène, d'après la perte de poids (Rivot, Boussingault) ou d'après le poids de l'acide carbonique, — soit par oxydation au moyen de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse ou au moyen de l'acide chromique (Rogers, Brunner, Ullgren) et détermination de l'acide carbonique.

On s'efforce aujourd'hui de simplifier le dosage en réunissant en une seule les deux opérations de dissolution du métal et d'oxydation du carbone par voie humide (Jüptner, Gmelin). On peut espérer réaliser de cette façon deux avantages à la fois : plus de rapidité dans le dosage et aussi plus d'exactitude, parce que l'on évite ainsi les pertes qui peuvent se produire, quand on cherche à isoler le carbone à l'état de résidu insoluble ou quand on cherche à le rassembler sur un filtre.

Enfin le dosage par pesée peut être remplacé par le dosage en volume de l'acide carbonique.

Nous allons décrire les méthodes qui nous paraissent les meilleures : la méthode au bichlorure de mercure, — la méthode au chlorure double de cuivre et de potassium, suivie de l'oxydation par l'acide chromique, — la méthode d'attaque directe par l'acide sulfurique et l'acide chromique avec détermination de l'acide carbonique en poids ou en volume.

A. — *Emploi du bichlorure de mercure.*

Cette méthode a été créée par Boussingault et magistralement décrite dans les *Annales de chimie et de physique*, 1870. Je me bornerai à la résumer brièvement (Pl. X, *fig.* 5).

On opère sur 2 grammes de métal aussi finement pulvérisé que possible, placés dans un mortier de verre en présence de 35 grammes de bichlorure de mercure, on fait

avec de l'eau une bouillie claire que l'on broie pendant une demi-heure à l'aide du pilon. L'ensemble est ensuite versé, en s'aidant de la fiole à jet, dans un petit flacon de verre pour être chauffé à l'ébullition une demi-heure encore, puis on ajoute quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'on maintient à 100° pendant dix minutes. On filtre sur amiante, on lave à l'eau chaude, on dessèche à l'étuve et on place dans une nacelle en platine, que l'on porte progressivement au rouge sombre dans un courant d'hydrogène pur et sec, ce qui a pour effet d'éliminer par distillation la masse du sel mercuriel mêlé au carbone.

L'hydrogène aura dû être purifié et privé d'oxygène et d'humidité par un passage à travers une solution d'acétate de plomb (D), puis dans l'acide sulfurique concentré (E), sur de la mousse de platine chauffée (F) et finalement sur de la ponce sulfurique (G), du chlorure de calcium (H) et de la potasse (J).

Lorsque la volatilisation du chlorure de mercure est terminée, on laisse refroidir dans l'hydrogène et on pèse la nacelle et son contenu, que l'on place ensuite dans la flamme d'un bec Bunsen ou dans un four à moufle chauffé à 500°. La perte de poids, constatée après nouvelle chauffe dans le courant d'hydrogène, fournit approximativement le carbone combiné, qui se brûle aisément dans l'air à température peu élevée. Le graphite est brûlé à son tour, soit par une calcination énergique longtemps maintenue au contact de l'air, soit dans un four à moufle chauffé au rouge, soit enfin et plus rapidement dans un courant d'oxygène. Après une troisième et dernière action de l'hydrogène destinée à réduire le fer accidentellement retenu par le carbone, on constate la nouvelle perte de poids subie par la nacelle et on l'attribue au graphite.

Nous ferons observer que la calcination dans l'hydrogène du résidu de la dissolution du métal, composé de carbone, hydrogène et oxygène, peut donner lieu à une

légère perte du carbone, qui n'est pas exactement compensée par le poids de l'hydrogène qui est retenu avec persistance (Schützenberger, Bourgeois, Zaboudsky); mais, en réalité, l'erreur paraît être faible dans presque tous les cas.

Le procédé permet de distinguer, avec quelque approximation, le carbone qui était combiné et celui qui était à l'état de graphite, — le premier se brûlant aisément dans l'air, à la façon de l'amadou, dans la nacelle chauffée simplement sur un bec de gaz, — le second ne disparaissant assez vite que dans un courant d'oxygène au rouge. Cette évaluation, même en n'étant qu'approximative, n'est pas sans intérêt.

B. — *Emploi du bichlorure de cuivre.*

Au bichlorure de cuivre neutre, réactif indiqué par Berzélius pour la dissolution du fer et l'isolement du carbone, on a substitué des mélanges de sulfate ou de chlorure de cuivre et de chlorure alcalin ou ammoniacal, qui agissent beaucoup plus vite. Le chlorure double de cuivre et d'ammonium (Pearse, Mac-Creath) a été très employé; mais Dudley a récemment prouvé que le chlorure double de cuivre et d'ammonium contient des matières organiques qui s'ajoutent au résidu charbonneux provenant de l'attaque du métal par ce dissolvant. Les matières organiques sont en moindre quantité, lorsqu'on prépare le réactif par cristallisations répétées; mais on n'est jamais certain qu'elles soient négligeables. Les résultats sont bien plus sûrs et l'opération est aussi rapide avec le bichlorure de cuivre et le chlorure de potassium. Les expériences de Dudley ont été confirmées par A. Blair (*Chemical News*, vol. LXIV). Ce chimiste a, de plus, reconnu qu'il y a avantage à rendre la liqueur fortement acide, non seulement pour faciliter l'attaque de l'acier,

mais aussi pour mieux précipiter la matière charbonneuse, qui, en l'absence d'un excès d'acide, semble se dissoudre dans les sels alcalins. Les essais faits avec excès d'acide ont donné des teneurs plus élevées en carbone que ceux faits avec des solutions neutres ou presque neutres.

On prend, pour l'essai, de 1 à 2 grammes de fonte, de 2 à 5 grammes d'acier ou de fer, à l'état de sable ou de copeaux assez fins, que l'on verse dans un verre de Bohême avec la dissolution du sel de cuivre; celle-ci doit contenir, pour chaque gramme de métal, environ 5 grammes de bichlorure de cuivre et par conséquent 12 grammes de chlorure double de cuivre et de potassium cristallisé ($CuK^2Cl^4.2H^2O$) avec 40 centimètres cubes d'eau distillée et 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

On remue continuellement ou très fréquemment avec une baguette de verre et on voit peu à peu le métal s'attaquer, en donnant lieu d'abord à un dépôt de cuivre, qui se dissout lui-même ensuite dans la liqueur contenant le sel double. L'attaque est souvent terminée dans l'espace de vingt à trente minutes, à température ordinaire; on peut, par précaution, laisser encore un bon quart d'heure entre 50 et 60° avant de filtrer. La dissolution d'un vert foncé, mais limpide, laisse bien apercevoir, en général, s'il n'y a plus aucun dépôt métallique.

Pour certaines qualités d'acier, l'attaque se fait beaucoup plus lentement.

On emploie utilement dans quelques laboratoires, à l'exemple de A. Blair et de Dudley, un agitateur mécanique disposé de manière à opérer sur une douzaine de vases à la fois (Pl. X, *fig.* 6); on se sert alors pour la dissolution de verres cylindriques épais, que l'on place à hauteur convenable sur des blocs mobiles en bois; au-dessus de chacun d'eux est disposée verticalement une baguette de verre courbée à son extrémité inférieure et dont l'extré-

mité supérieure est fixée dans un bouchon engagé dans un tube creux de cuivre de $0^m,015$ de diamètre.

Les douze tubes de cuivre sont supportés par autant de poulies de $0^m,10$ de diamètre, qui sont situées sur un même plan horizontal au-dessus d'un même cadre en bois et mises en rotation par un ruban métallique commandé par un moteur électrique qui leur fait faire 400 tours par minute.

La dissolution est hâtée par l'agitation et s'effectue souvent en moins de dix minutes ; mais elle peut aussi demander quarante-cinq minutes ; cela dépend à la fois de la dimension des tournures et de la nature de l'acier.

On a soin de laver les agitateurs avant et après chaque opération.

On doit ensuite procéder au lavage et à la filtration.

On prend pour entonnoir un tube de verre (Pl. X, *fig.* 7), de 7 à 8 centimètres de long et 15 millimètres de diamètre intérieur, soudé par son extrémité inférieure à un tube de 4 millimètres seulement de diamètre et de quelques centimètres de long, s'il doit être placé sur un flacon mis en rapport avec une trompe ou un aspirateur, plus long et plus étroit, si l'on doit compter seulement sur la hauteur de la colonne liquide pour produire la succion. Au fond du gros tube on met quelques morceaux de verre et, par-dessus, on tasse aussi également que possible de la laine de verre ou de l'amiante en fibres très fines, que l'on a fortement calciné dans un courant d'air humide en vue de l'expulsion du fluor.

Pour faciliter l'extraction du filtre d'amiante, Blair a recommandé l'emploi d'un fil de platine, dont une extrémité, tournée en spirale, forme une sorte de petit disque, tandis que l'autre, restée droite, a une direction normale au plan du disque. Cette partie droite a pour but d'assurer d'abord la position horizontale du disque au fond du tube au-dessus de la portion rétrécie et plus tard, par une

légère pression, de faciliter l'extraction du filtre. On recouvre le disque d'une sorte de matelas de 8 à 10 millimètres formé par des fibres d'amiante un peu courtes, couchées à plat, que l'on prépare aisément en mêlant avec de l'eau les fibres coupées au ciseau et désagrégées entre les doigts et versant simplement dans l'entonnoir, sans presser. La filtration se fait bien et rapidement sur ce lit d'amiante que l'on retire ensuite aisément.

Le même filtre peut servir à une série d'opérations, en rafraîchissant la surface et remettant un peu d'eau et d'amiante.

Après avoir laissé reposer pendant quelque temps le liquide provenant de l'attaque, on décante doucement sur le filtre ; on verse sur les parois du vase de l'eau faiblement acidifiée par l'acide chlorhydrique, afin de réunir toutes les parcelles de carbone, et on fait passer le tout sur le filtre, qu'on lave d'abord à l'eau acidulée, puis à l'eau chaude seule, jusqu'à ce qu'on n'observe plus dans l'eau de lavage la réaction de l'acide chlorhydrique. La filtration complète peut durer de trois quarts d'heure à une heure. Il est bon de s'assurer, en diluant d'eau pure la solution filtrée pour la rendre transparente et laissant reposer, qu'il ne se dépose aucune parcelle solide de carbone ayant échappé à la filtration.

Pour déterminer la proportion de carbone total resté insoluble sur le filtre d'amiante, on peut procéder de plusieurs façons différentes.

On commence par retirer du tube le filtre d'amiante avec le charbon, en le poussant par dessous avec une petite baguette. L'extraction est encore plus facile avec le fil de platine de Blair, qu'on pousse en serrant l'extrémité entre les doigts. S'il reste quelque peu de charbon sur les parois du tube, on l'enlève avec une fibre d'amiante tenue au moyen d'une pince.

On procède ensuite au dosage du carbone.

1° On obtient assez rapidement un résultat approximatif en séchant à 100 degrés le précipité sur l'amiante, calcinant dans un courant d'hydrogène et pesant, puis calcinant successivement dans un courant d'oxygène et dans un courant d'hydrogène et pesant de nouveau. La perte observée correspond au carbone total brûlé par l'oxygène au rouge;

2° On a plus d'exactitude en séchant, puis brûlant dans un courant d'oxygène (Pl. X, *fig.* 2) et dosant l'acide carbonique (comme dans l'opération de voie sèche I, A, α ou β).

(α). — Si l'on veut déterminer l'augmentation de poids du tube à potasse (comme en I, A, α, p. 15) dans la crainte que le résidu contienne un peu de chlorure métallique ou d'acide chlorhydrique, on remplacera le tube à chlorure de calcium par un tube en U rempli de sulfate de cuivre anhydre destiné à retenir, en outre de l'humidité, toute trace d'acide chlorhydrique.

Le réactif se prépare en évaporant une solution concentrée de sulfate de cuivre avec de la pierre ponce en grains grossiers, remuant à la fin avec une baguette de verre, puis introduisant dans le tube en U et chauffant dans une étuve à 200 degrés pendant longtemps. Lorsque le réactif desséchant a déjà servi, on en chasse l'acide chlorhydrique absorbé, ainsi que l'eau, et on le ramène à son état de sel anhydre en chauffant de nouveau longtemps à 200 degrés. On recouvre le sulfate dans le tube en U par un petit tampon d'ouate, pour qu'il ne puisse pas y avoir entraînement de sel en poussière par le courant gazeux.

A la suite du tube à potasse, on place un second tube à sulfate de cuivre déshydraté, semblable au premier, afin que le gaz soit desséché de la même façon dans les deux cas et que l'augmentation de poids des deux derniers tubes corresponde exactement au poids de l'acide carbonique. L'emploi du sulfate de cuivre déshydraté

a toujours parfaitement réussi dans mon laboratoire.

Dudley et Pease, chimistes de la Pensylvania Railroad Company ont recommandé une autre disposition pour arrêter tout dégagement de chlore et d'acide chlorhydrique. Elle consiste à placer dans le tube à combustion, immédiatement après la nacelle et avant le tampon d'amiante qui maintient la colonne d'oxyde de cuivre, une feuille d'argent métallique enroulée sur elle-même, de manière à former un rouleau serré de $0^{m},05$ de long. Il faut, en outre, faire passer le gaz, au sortir du tube à combustion, dans un tube à boules rempli d'une solution de sulfate de fer acide et dans un autre tube à demi plein d'une solution saturée de sulfate d'argent; on parvient ainsi à retenir tout le chlore libre et tout l'acide chlorhydrique qui pourraient provenir du sous-chlorure de cuivre, du chlorure de fer ou de l'acide chlorhydrique laissés dans le dépôt de carbone par défaut de lavage.

La méthode de dosage du carbone total par dissolution au moyen du chlorure double de cuivre et de potassium et par combustion du carbone isolé par l'oxygène, avec absorption de l'acide carbonique par la potasse, donne des résultats très satisfaisants. Après de nombreux essais et tout en reconnaissant quelques causes d'erreurs (vapeurs d'hydrocarbures par les bouchons et les tubes en caoutchouc, difficulté de sécher d'une manière absolument égale les gaz et les appareils pour les deux pesées comparatives), Dudley et Pease ne pensent pas que ces erreurs combinées puissent altérer le dosage du carbone de plus de 0,01 ou 0,02 p. 100 de métal.

(β). — La modification que je viens d'indiquer en α, p. 27, dans le but de retenir le chlore, est tout à fait inutile, si l'on veut (comme en I, A, β, p. 16) transformer l'acide carbonique retenu par la potasse en carbonate de baryte et celui-ci en sulfate de baryte pour calculer le carbone.

3° L'oxydation du carbone, au lieu de se faire par l'oxygène au rouge, peut être obtenue dans de très bonnes conditions par voie humide au moyen de l'acide chromique.

On fait tomber dans le ballon (A) qui doit servir à l'attaque, le résidu charbonneux avec le filtre d'amiante, sans prendre la peine d'en opérer la dessiccation. Le lavage doit avoir été fait avec un très grand soin, de manière à enlever tous les chlorures, si l'on veut déterminer le poids de l'acide carbonique; il n'a pas besoin d'être poussé aussi loin, si l'on se propose de le transformer en carbonate de baryte.

L'appareil se compose (Pl. X, *fig.* 8) d'abord d'une éprouvette à pied (B) remplie de fragments de soude ou de potasse caustique, pour retenir l'acide carbonique de l'air puis d'un tube en U à ponce sulfurique (C), relié au ballon d'attaque par un petit tuyau de caoutchouc qu'on peut fermer parfaitement au moyen d'une pince (K).

Le ballon (A) de 250 centimètres cubes de capacité environ doit être étroit et haut d'une trentaine de centimètres, muni d'un tube de dégagement avec boule, de façon à refroidir et condenser les vapeurs sulfuriques. Le tube de dégagement est assez long et communique d'abord avec un flacon à acide sulfurique concentré (D), puis avec un tube en U contenant de la ponce sulfurique (E); on relie à celui-ci, par un tuyau de caoutchouc muni d'une pince (K'), soit un tube à boules à dissolution de potasse, suivi d'un second tube à ponce sulfurique, pour la pesée de l'acide carbonique (comme en II, B, α, p. 27); soit un tube à chlorure de calcium (E) et un tube à boules à potasse entièrement décarbonatée (F) pour la transformation en carbonate et en sulfate de baryte (comme en II, B, β, p. 28).

Pour une opération, on coupe au-dessus et au-dessous des filtres d'amiante le tube, qui a servi d'entonnoir après

l'attaque de l'acier par le sel de cuivre ; on enlève le filtre avec le résidu charbonneux, pour l'introduire dans le ballon (A), si cela est possible sans aucune perte ; sinon, on met dans le ballon le tube coupé avec le filtre et son contenu. La bonne fermeture des différentes parties de l'appareil ayant été vérifiée, au moyen de l'aspirateur, on verse dans le ballon (A) 60 centimètres cubes d'acide sulfurique, à la densité de 1,65, que l'on a d'avance saturé d'acide chromique par digestion avec des cristaux ; à défaut d'acide ainsi préparé, on met dans le ballon 8 à 10 grammes d'acide chromique en dissolution saturée et on y verse 60 centimètres cubes d'acide sulfurique. On referme le ballon. On détache le tube à potasse (qu'on pèse avec le tube à ponce sulfurique, si l'on prend la disposition (α), et on ne le remet en place qu'après avoir, au moyen de l'aspirateur, remplacé l'air contenu par de l'air bien privé d'acide carbonique ; on ferme alors le tube d'arrivée de l'air au moyen de la pince (K).

On chauffe doucement le ballon sur un bec Bunsen et on voit bientôt commencer le dégagement de gaz produit par l'oxydation du carbone ; on modère la flamme, de façon à n'avoir pas plus de deux ou trois bulles de gaz par seconde dans le flacon laveur à acide sulfurique (D). Lorsque le dégagement se ralentit, on chauffe un peu plus le ballon ; puis on pousse jusqu'à une ébullition douce et, lorsque le dégagement paraît s'arrêter, on règle l'aspirateur, en même temps qu'on ouvre la pince (K) de manière à produire, pendant dix minutes environ, un courant d'air assez lent, qui entraîne tout le gaz contenu dans l'appareil et le fait passer à travers la solution de potasse. L'opération entière dure à peu près une heure.

Il ne reste plus qu'à peser ensemble les deux tubes à potasse et à ponce sulfurique ; p étant l'augmentation de

poids, n le nombre de grammes de la prise d'essai, la teneur en carbone pour 100 est exprimée par la formule :

$$C = 27{,}273 \times \frac{p}{n}.$$

Ou bien on verse le contenu du tube d'absorption, ainsi que l'eau de lavage, dans de l'eau distillée bouillante et on précipite le carbonate par le chlorure de baryum, puis on transforme le carbonate en sulfate de baryte pour la pesée :

$$C = 5{,}150 \times \frac{p}{n}.$$

On obtient ainsi de fort bons résultats; mais l'opération, composée de deux parties successives, qui, l'une et l'autre, demandent une surveillance attentive, a l'inconvénient d'être assez longue. On peut l'abréger en faisant l'attaque du métal directement par l'acide sulfurique et l'acide chromique, dans l'appareil que nous allons décrire.

C. — *Emploi direct et simultané de l'acide sulfurique et de l'acide chromique.*

La méthode a été donnée par Brunner et modifiée par Jüptner et Gmelin.

L'appareil se compose d'un gazomètre (L) suivi d'un tube en U à potasse (M) destiné à retenir l'acide carbonique de l'air (Pl. XI, *fig.* 1); (A) est un ballon de 300 centimètres cubes dans lequel s'effectue l'attaque; il est relié au gazomètre par un tube coudé (N) muni d'une rondelle de caoutchouc servant à le fixer au tube à boule (B); celui-ci porte un robinet de verre (R) pour l'introduction des réactifs; le tube (O) contient de l'acide sulfurique dans sa partie inférieure, (P) de la ponce sèche, (T) de la ponce

sulfurique, (S) est un tube à potasse et (V) un tube à ponce sulfurique.

Le métal, réduit en poudre ou en copeaux très fins, est pesé, puis introduit dans le ballon (A); on le recouvre, ainsi que le fond du ballon, par une solution saturée d'acide chromique. Pour chaque gramme de métal, il faut employer de 8 à 10 grammes d'acide chromique cristallisé, c'est-à-dire cinq fois environ la quantité nécessaire pour oxyder le fer, et, pour cela, 8 à 10 centimètres cubes d'une solution saturée d'acide chromique, qui renferme à peu près 1 gramme d'acide par centimètre cube.

On verse ensuite 200 centimètres cubes d'acide sulfurique à la densité de 1,65, qui a été préalablement saturé d'acide chromique par digestion avec des cristaux; ce liquide, arrivant au contact de la solution chromique, lui enlève son eau et fait déposer sur la poudre métallique une sorte de croûte protectrice ressemblant à du cuir. Sans agiter le ballon (suivant les indications de Gmelin), on fait couler lentement de la boule (B), par le tube terminé en pointe à la surface même de la solution, environ 50 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu, à la densité de 1,10, qui reste à la surface et ne se mêle que très lentement à l'acide concentré, en sorte que l'on n'a aucune attaque du métal et aucune perte avant que l'appareil soit prêt pour l'opération. Le mélange ne se fera que lorsqu'on chauffera le ballon.

(α). — Au moyen de l'aspirateur, et après avoir fermé le robinet R, on s'assure de l'étanchéité de toutes les parties de l'appareil, que l'on fait ensuite traverser par un courant d'air venant de (L), privé d'acide carbonique par son passage à travers le tube en U (M); on retire ensuite les tubes à potasse, que l'on pèse, tandis que le courant gazeux est maintenu dans le reste de l'appareil; on ferme le robinet (R), on remet en place les tubes pesés

et on commence à chauffer le ballon au moyen d'un bec Bunsen.

Au bout de quelques minutes, on voit commencer le dégagement de l'acide carbonique, qui se continue doucement et régulièrement jusqu'à la fin, tandis que la liqueur sulfurique se maintient en ébullition. La fin de la réaction est marquée par la cessation du dégagement de fines bulles de gaz au travers du liquide; en même temps, on cesse de voir des paillettes noires de graphite rejetées sur les bords et ramenées par l'acide condensé le long des parois, comme il s'en produit toujours avec la fonte grise ou truitée; on n'aperçoit plus que la silice incolore et le liquide ne se recouvre plus que de grosses bulles.

A ce moment, la combustion du carbone étant complète, on rétablit le courant d'air et l'on baisse graduellement la flamme du brûleur que l'on éteint finalement. Le chauffage a ordinairement duré d'une heure à une heure et demie.

On fait passer l'air très lentement d'abord, puis un peu plus vite, pendant trois quarts d'heure environ, de manière à déplacer trois ou quatre litres d'eau.

L'acide carbonique contenu dans le ballon passe avec l'air dans le tube à potasse, où il est retenu. Son poids est donné par l'augmentation trouvée dans la pesée des tubes à potasse et à ponce sulfurique.

L'expérience a montré que la totalité du carbone ne passe pas à l'état d'acide carbonique, mais qu'il se dégage aussi un peu d'hydrogène carboné, qui échappe ainsi au dosage. Comme l'acide sulfurique concentré en retiendrait une partie, il faut placer aussitôt après le ballon (A) qui sert à l'attaque et en avant du tube à acide sulfurique (O) un tube de verre rempli d'oxyde de cuivre en fragments, chauffé sur une rampe à gaz. De cette manière, tous les composés carburés sont transformés en eau que retiendra l'acide sulfurique et en acide

carbonique qui pourra être dosé par l'augmentation de poids du tube à potasse.

Särnström (*Jern Kontorets Annaler*), à qui l'on doit les observations précédentes, a été conduit à adopter le dispositif suivant : à la suite du ballon, il place le tube à oxyde de cuivre, puis un serpentin à acide sulfurique concentré, puis le tube à potasse et enfin un dernier tube à acide sulfurique relié à l'aspirateur.

Il a, plus récemment, remplacé le tube à oxyde de cuivre par un tube de platine de 1/2 millimètre de diamètre, chauffé au rouge clair par un brûleur, dans lequel passent les gaz provenant de l'attaque, mêlés à un courant d'air continu, que l'on active au moment où le dégagement de gaz devient plus vif et que la pression a tendance à augmenter dans l'appareil. Le tube de platine, soudé par ses extrémités à deux tubes de laiton, a une longueur totale de 30 centimètres; mais il est recourbé en anneau vers le milieu, de sorte que la distance de ses deux extrémités n'est que de 22 centimètres.

Le tube de platine offre, d'après Särnström, l'avantage sur le tube à oxyde de cuivre de pouvoir servir à un très grand nombre d'opérations et d'être porté au rouge en deux minutes seulement, au moyen d'un seul brûleur.

(β). — Lorsque le métal est peu carburé, on peut craindre que la variation de poids des tubes, due à l'humidité qui se trouve à la surface des appareils d'absorption, bien qu'on les ait essuyés avec soin à l'aide d'un linge de coton, modifie le dosage dans une proportion sensible. On préfère alors remplacer le tube à ponce sulfurique et les tubes pesés (à potasse et ponce sulfurique) par un tube à chlorure de calcium et un tube à boules rempli d'une solution de potasse décarbonatée par la baryte; on termine par la précipitation du sulfate de baryte, comme nous l'avons indiqué plus haut. La con-

duite de l'opération est d'ailleurs absolument la même que dans le cas précédent.

Cette méthode, bien qu'elle exige beaucoup moins de temps et de surveillance continue que la méthode précédente, permet de faire le dosage du carbone avec une grande sûreté.

Elle peut être employée, non seulement pour les aciers ordinaires, les fers et les fontes, mais aussi pour les aciers chromés et même les ferrochromes, à la condition qu'ils soient en poussière extrêmement fine; leur teneur en carbone étant presque toujours assez élevée, on peut se contenter d'opérer sur 1 gramme et même, à la rigueur, un demi-gramme du métal, qui est ordinairement très dur et difficile à pulvériser.

Modifications à la méthode d'attaque par les acides sulfurique et chromique. — Le Dr Corleis, chimiste des usines Krupp, à Essen, dans une série d'expériences très soignées (*Stahl und Eisen*, 1894), a fait de très utiles observations sur la méthode d'attaque par le mélange des acides sulfurique et chromique, sur les causes d'erreur à éviter et les dispositions à prendre. On peut les résumer ainsi :

1° Il y a dégagement non seulement d'acide carbonique, mais aussi d'hydrogène, de carbure d'hydrogène et d'un peu d'oxyde de carbone. La production de carbure est particulièrement importante avec le ferro-manganèse, surtout s'il est en poudre fine;

2° Une trop faible concentration de l'acide sulfurique laisse dans la fiole une partie du carbure d'hydrogène. L'acide doit avoir un poids spécifique d'au moins 1,58 pour éviter cette cause de perte. Le carbure dégagé peut être brûlé sur une colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge en vue du dosage de l'acide carbonique;

3° L'addition de sulfate de cuivre avec le mélange des

acides diminue beaucoup la proportion d'hydrogène dégagé; pour achever la transformation en acide carbonique, il n'est plus besoin d'un long tube à oxyde de cuivre, mais seulement d'un tube court, chauffé par une seule flamme ou d'un petit tube à fils de platine. Les aciers ordinaires ne laissent plus dégager sous forme de carbure que 1 1/2 à 2 p. 100 du carbone total; dès lors, il suffit, dans les analyses courantes, d'augmenter de 2 p. 100 environ le poids d'acide carbonique trouvé par le dosage, sans employer de tube à combustion;

4° L'acide sulfurique des flacons laveurs retient une quantité sensible de carbure d'hydrogène; il convient donc de lui substituer, comme desséchant, l'anhydride phosphorique, qui ne présente pas le même inconvénient.

En conséquence de ces observations, le Dr Corleis a recommandé la méthode suivante avec la disposition d'appareils indiquée à la page 37.

Les réactifs sont :

1° L'acide chromique parfaitement exempt de matières organiques (tandis que celui du commerce en contient), on en sature l'acide sulfurique pur du commerce;

2° Le sulfate de cuivre pur en solution dans l'eau distillée, à raison de 200 grammes par litre;

3° L'acide sulfurique concentré;

4° L'anhydride phosphorique;

5° La chaux sodée;

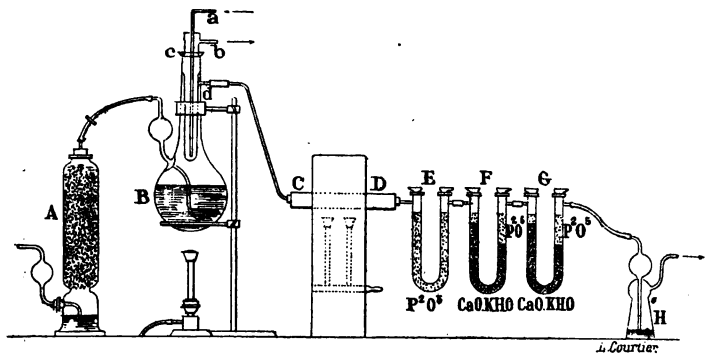
6° L'oxyde de cuivre; tels qu'on les prépare dans le commerce, comme réactifs purs.

L'appareil comprend :

1° Une éprouvette à pied (A) pour la purification de l'air, présentant un pied avec dissolution de potasse, où plonge l'extrémité d'un tube à boule, et un gros tube rempli de chaux sodée;

2° Un ballon (B), relié au tube précédent par un tuyau de caoutchouc avec pince et par un tube à boule qui y pé-

nètre latéralement et se recourbe à son extrémité inférieure; le col du ballon légèrement conique et un peu évasé à son bord supérieur, est fermé par une pièce en verre, où l'on fait circuler un courant d'eau froide entrant par le



petit tube (*a*), sortant par (*b*); un peu d'eau versée dans la petite cuvette annulaire (*c*) empêche toute perte de gaz.

Le courant gazeux sort du ballon (B) en passant dans l'intervalle compris entre le col et le réfrigérant; il se rend par le tube (*d*) dans un tube court, en porcelaine ou en verre difficilement fusible, rempli d'oxyde de cuivre calciné ou de fils de platine, que l'on chauffe au moment de l'opération au moyen d'un ou deux becs Bunsen.

A la suite du tube à combustion se placent trois tubes en U : le premier (E) est rempli d'anhydride phosphorique pour retenir toute l'humidité du gaz; les deux suivants (F) et (G) sont garnis, pour les trois quarts de chaux sodée (*), pour le dernier quart d'anhydride phosphorique; ils absorbent avec tant d'énergie l'acide carbonique et l'humidité qu'un seul tube pourrait suffire; le second sert de contrôle. Un petit flacon (H) garni d'acide sulfurique concentré est placé à l'extrémité de l'appareil

(*) C'est par erreur que la figure porte K H O au lieu de Na H O.

pour protéger les tubes pesés contre l'air humide et pour permettre de voir si le courant est régulier. Il est relié à un aspirateur.

La marche de l'opération est la suivante :

On a versé dans le ballon 25 centimètres cubes de la solution chromique, 150 centimètres cubes de sulfate de cuivre et 200 centimètres cubes de l'acide sulfurique concentré ; on a disposé le réfrigérant et allumé la flamme sous le tube à combustion.

On chauffe le mélange des acides jusqu'à ébullition pendant 10 minutes. On éloigne alors la flamme, on ouvre la communication avec l'appareil à purifier l'air et on fait passer de celui-ci un courant modéré dans le ballon, auquel on relie le tube à combustion et ensuite les tubes en U; après 5 minutes, on ferme les tubes à absorption, on les laisse 10 minutes dans la chambre de la balance, on les essuie avec un linge, on les porte sur la balance et on les pèse après 5 minutes. Lorsqu'on les a remis en place, on introduit rapidement la prise d'essai dans le ballon, soit au moyen d'un entonnoir très allongé, soit au moyen d'une petite nacelle suspendue; on remet en place le réfrigérant et on verse un peu d'eau dans la cuvette annulaire du col.

On chauffe alors les acides et, pendant la durée de l'attaque, on fait passer un courant d'air très faible ; on règle la flamme de manière à n'arriver à l'ébullition qu'après 15 ou 20 minutes et on la fait durer de 1 à 2 heures selon la nature du métal. On éloigne alors la flamme et on laisse continuer le courant d'air pendant 2 heures environ.

On ferme les tubes à absorption et on les pèse avec les mêmes précautions que précédemment.

La prise d'essai varie depuis 0,5 jusqu'à 5,0 grammes, suivant sa teneur présumée en carbone.

Pour les aciers ordinaires, nous avons dit que l'emploi du sulfate de cuivre réduit la production de carbure

d'hydrogène à une proportion presque uniforme, correspondant à 2 p. 100 du carbone total ; dans ce cas, on peut simplifier l'appareil par la suppression du tube à combustion ; on réduit en même temps la longueur de l'appareil en groupant côte à côte les tubes à absorption sur une tige horizontale fixée au support, symétriquement au ballon d'attaque. — Pour tenir compte de la perte de 2 p. 100 de carbone, au lieu de peser pour la prise d'essai $2^{gr},7272$ ou $5^{gr},4544$, on pèse $2^{gr},77$ ou $5^{gr},54$ d'acier. Dès lors, 1 centigramme d'acide carbonique trouvé au dosage correspond à 0,10 ou à 0,05 p. 100 de carbone dans l'acier soumis à l'essai.

D. — *Détermination de l'acide carbonique en volume.*

L'acide carbonique formé par oxydation du carbone sous l'action de l'acide chromique peut être mesuré en volume, au lieu d'être déterminé d'après son poids ou d'après celui du sulfate de baryte.

Tel est le principe de la méthode imaginée par *J. Wiborgh*, en Suède (*Stahl und Eisen*, 1887) : l'acier est traité par le sulfate de cuivre et le résidu de l'attaque, comprenant carbone, fer inattaqué, cuivre, etc., est dissous dans un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique. L'acide carbonique résultant de l'oxydation du carbone par voie humide est recueilli avec les autres gaz dégagés. Le volume total est mesuré, puis l'acide carbonique seul est absorbé par la potasse ; le volume restant est de nouveau mesuré. La différence permet, avec les corrections de température et de pression, de déduire le poids du carbone.

L'appareil de Wiborgh, dans lequel les mesures s'effectuaient sur de l'eau, ne pouvait pas donner de résultats bien exacts, à cause de la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau ; les erreurs étaient d'autant plus graves

que la quantité d'acier employée dans l'analyse ne dépassait pas $0^{gr},10$ ou $0^{gr},20$. Il a été successivement perfectionné par Reis, par Thœrner, par Lunge et Machlewski (*Stahl und Eisen*, 1888, 1889, 1891).

En 1892, *Brustlein*, directeur des aciéries d'Unieux (Loire), a fait connaître une disposition nouvelle pour le dégagement de l'acide carbonique et le mesurage des volumes gazeux sur le mercure, disposition qui permet, en opérant sur une plus grande quantité de matière et en évitant le contact de l'eau, d'obtenir un dosage bien plus précis.

On prend 2 grammes de fer ou 1 gramme d'acier en copeaux aussi fins que possible; la fonte doit être pulvérisée et l'on n'en prend que $0^{gr},50$.

La prise d'essai est introduite dans le flacon (A) qui a 200 centimètres cubes de capacité environ (Pl. XI, *fig.* 2). On y verse 20 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfate de cuivre, qu'on laisse agir pendant une demi-heure à une heure, en agitant fréquemment, de manière à dissoudre le fer aussi complètement que possible.

On ajoute alors avec précaution, par le tube-entonnoir à robinet (B), de l'acide sulfurique, à la densité de 1,70 ou à 60° de Baumé, saturé d'acide chromique. Le mélange se prépare en versant 1.500 centimètres cubes d'acide sulfurique monohydraté dans 300 centimètres cubes d'eau et ajoutant 100 grammes d'acide chromique. On en verse 120 centimètres cubes dans le flacon (A); on complète à 150 centimètres cubes en ajoutant environ 10 centimètres cubes d'eau, si la prise d'essai est de $0^{gr},50$ ou 1 gramme. Si elle est de 2 grammes, on complète par une solution de 4 grammes d'acide chromique dans 5 à 6 centimètres cubes d'eau.

On chauffe le ballon de manière à avoir une ébullition calme et régulière, après avoir fermé les robinets *b* et *f* et tourné le robinet *d*, de manière à mettre la branche *a* du tube capillaire *a*, *d*, *i*, en communication avec le tube

mesureur (D), qui doit être à ce moment rempli de mercure jusqu'au robinet *d*.

Les robinets *d* et *f* sont à trois voies, du système Greiner-Friedrich, représenté à droite de la figure par une vue de dessus (M), par une coupe du boisseau (P) et par une vue par bout (N), après que le boisseau a été enlevé.

Les deux conduits obliques, qui traversent le boisseau et aboutissent aux deux extrémités opposées d'un même diamètre, permettent de mettre le tube inférieur en communication soit avec le tube de gauche (*a*), soit avec le tube de droite (*b*), en faisant tourner le boisseau de 180° autour de son axe.

Le tube mesureur (D), dont la capacité est exactement connue, mais dont la partie inférieure seule est graduée en cinquièmes de centimètre cube de 0 à 100, est enveloppé dans un manchon de verre de forme analogue, traversé par un courant d'eau froide, dont la température est indiquée par un thermomètre θ suspendu dans le renflement supérieur. L'eau froide se rend de là au bas du manchon qui entoure le tube condenseur (C) et s'écoule par le haut de ce manchon.

Le tube mesureur est, à son extrémité inférieure, relié par un tube fixe et un tube mobile en caoutchouc avec un réservoir à mercure en verre épais (G), que l'on peut élever ou abaisser à volonté; un tube vertical (E) presque capillaire, ouvert par le haut et communiquant par le bas avec le tube gradué et le réservoir à mercure, sert à faire connaître la pression intérieure à chaque instant de l'opération.

Pendant l'ébullition du liquide dans le ballon (A), les gaz dégagés se rendent dans le mesureur. On y maintient la pression à peu près égale à celle de l'atmosphère, en desserrant légèrement la pince qui comprime le tuyau de caoutchouc, ce qui permet au mercure de retourner

au réservoir placé plus bas. On se guide à cet effet sur les indications données par le tube vertical à mercure placé à côté du manchon.

Au bout d'une heure en général (une heure et demie pour les prises d'essai de 2 grammes), l'attaque est terminée. On laisse refroidir le ballon pendant cinq minutes, puis on introduit de l'eau par le tube-entonnoir (B), en ouvrant le robinet *b* et abaissant le réservoir (G) de façon à refouler les gaz vers le mesureur ; on s'arrête lorsque le liquide arrive près du robinet *d*, que l'on ferme aussitôt. Le volume de gaz resté au delà du robinet dans le tube capillaire est tout à fait négligeable. On procède alors à la mesure du volume gazeux.

Les gaz du mesureur sont ramenés à la pression atmosphérique, d'abord approximativement en mettant à peu près au même niveau les surfaces de mercure dans le mesureur et dans le tube latéral, puis très exactement au moyen d'un petit manomètre à eau (F), qu'on met en communication avec le mesureur au moyen du robinet *f* (du système Greiner-Friedrich) (*). On inscrit le volume mesuré, la pression atmosphérique et la température indiquée par le thermomètre θ.

Il reste à absorber l'acide carbonique et à mesurer le volume de gaz restant.

A côté du manomètre à eau se trouve un absorbeur à potasse, composé d'un premier vase de 400 à 500 centi-

(*) On peut intercaler en *o* un tube en forme de T, assemblé avec des tuyaux de caoutchouc, qui a été représenté à part à plus grande échelle. On ouvre ou on ferme le tube en T avec une baguette de verre.

Cet ajutage ne sert qu'exceptionnellement : 1° quand le dégagement de gaz est insuffisant pour faire descendre assez le mercure dans le tube gradué, auquel cas on introduit de l'air; 2° quand le dégagement est trop abondant; dans ce cas on fait l'opération de l'absorption en deux fois, en évacuant le premier résidu par le tube en T.

mètres cubes, garni de tubes en verre très mince, et d'un flacon de 500 centimètres cubes rempli d'une solution de potasse, comme l'absorbeur de l'appareil Orsat.

La solution de potasse doit avoir été amenée au repère *i*, au début de l'opération.

Au moyen du robinet *f*, on isole le manomètre à eau et l'on établit la communication du mesureur avec l'absorbeur à potasse. On fait passer le gaz à plusieurs reprises dans la partie supérieure de l'absorbeur, en élevant et en abaissant successivement le réservoir à mercure. L'acide carbonique est totalement retenu par l'alcali. On ramène alors la solution de potasse à son repère *i*, on referme le robinet *f* et on mesure de nouveau le volume gazeux avec les mêmes précautions que la première fois.

La différence des deux volumes, pris à la même température, à la même pression et avec la même tension de vapeur d'eau, qui sont connues, donne le volume de l'acide carbonique dans les mêmes conditions et permet, par conséquent, de calculer le volume à 0° et à $0^m,760$, *t* étant la température, *h* la pression atmosphérique observée, *e* la tension de la vapeur d'eau en millimètres de mercure :

$$V_0 = V \frac{h - e}{760(1 + 0{,}00367t)}.$$

Brustlein a obtenu, par cette méthode, des résultats très satisfaisants, pourvu qu'il n'y eût pas de graphite et surtout si le carbone se trouvait dant l'acier à l'état de carbone de trempe et non de recuit. Aussi recommande-t-il, avant de prendre les copeaux pour la prise d'essai, « de tremper l'acier et de ne le faire revenir de ce qui est juste nécessaire pour que le métal puisse s'attaquer à la mèche ».

Walther-Hempel, en étudiant de près le dosage du carbone par la méthode de Wiborgh, modifiée par Lunge

et Machlewski, reconnut que la dissolution du fer par le sulfate de cuivre donne naissance à une certaine quantité d'hydrogène carboné, dont il n'est pas tenu compte, et que cette perte produit même une erreur plus grande que les autres erreurs inhérentes à la méthode (*Verhandlungen des Vereins zur Befœrderung des Gewerbfleisses*, 1893).

L'exemple fourni par la méthode de Weyl, où l'action d'un faible courant électrique donne lieu à la dissolution du fer sans aucune production d'hydrogène carboné, même dans une solution acide, lui donna l'idée d'essayer si l'addition d'un métal plus électro-positif que le cuivre par rapport au fer, tel que le mercure, ne procurerait pas un résultat meilleur. Il réussit en effet à produire la dissolution du fer, au contact du mercure, par l'action combinée de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, sans aucun dégagement appréciable d'hydrogène carboné. Cette nouvelle méthode présente, en outre, l'avantage d'abréger très sensiblement l'opération.

L'appareil de Walther-Hempel (décrit en détail dans les *Verhandlungen*, 1893, p. 470) ne semble pas présenter d'avantage notable sur l'appareil ci-dessus décrit de Brutslein. Nous nous bornerons donc à faire connaître la préparation des réactifs et la manière d'opérer la dissolution de l'acier par la nouvelle méthode, en supposant que le mesurage des volumes gazeux continue de se faire avec l'appareil Brustlein, comme nous l'avons indiqué plus haut.

L'acide sulfurique, à la densité de 1,70, s'obtient en mêlant 1.000 centimètres cubes d'acide de commerce, au maximum de concentration avec 500 centimètres cubes d'eau; on ajoute 10 grammes d'acide chromique, on chauffe une heure sur le bain de sable près du point d'ébullition et l'on fait passer pendant cinq minutes un courant d'air pour enlever tout l'acide carbonique qui

peut s'être formé par la combustion des substances organiques contenues.

L'acide chromique doit être également purifié de toute trace de substance organique en chauffant avec de l'acide sulfurique vers 80 ou 90° et faisant ensuite cristalliser. La solution se prépare en dissolvant 100 grammes des cristaux obtenus dans 300 centimètres cubes d'eau et 30 grammes de l'acide sulfurique ($d = 1{,}70$), préparé comme il vient d'être dit. Le poids spécifique de cette solution doit être 1,20; une plus forte teneur en acide chromique, qui augmenterait la densité, aurait l'inconvénient de donner lieu à un dégagement trop rapide d'oxygène pendant la dissolution du métal.

On introduit dans le ballon, au moyen d'un petit tube de verre pesé, la prise d'essai à analyser (environ $0^{gr},50$), dont on prend par différence le poids exact. On y ajoute, au moyen d'une petite pipette de verre, de 2 à 3 grammes de mercure, puis on verse dans le ballon (A), 30 centimètres cubes de la solution chromique. Le reste de l'appareil a été mis en état, comme dans l'opération précédente, le mercure du mesureur venant jusqu'au robinet *d* et la solution de potasse jusqu'au repère *i*.

On chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition, qu'on entretient environ trente minutes, tandis qu'en abaissant le réservoir à mercure on maintient la pression dans le mesureur peu au-dessous de la pression atmosphérique.

On fait alors passer du tube-entonnoir (B) au ballon (A) 120 centimètres cubes d'acide sulfurique ($d = 1{,}70$), préparé comme il est dit plus haut, et l'on continue à faire bouillir encore pendant trente minutes.

La dissolution du fer étant terminée et le carbone ayant passé intégralement à l'état d'acide carbonique, on fait rendre tous les gaz dans le mesureur en ajoutant de l'eau dans le ballon par le tube (B) et en abaissant le réservoir de façon que le liquide arrive près du robinet *d;* on ferme

aussitôt ce robinet pour procéder ensuite au mesurage du volume gazeux avant et après absorption de l'acide carbonique par la potasse.

W. Hempel recommande que le métal à analyser soit en fragments assez petits. Il estime que, pour l'acier et la fonte grise, les tournures ordinaires, obtenues au foret, conviennent. Pour la fonte blanche, les fragments doivent être pulvérisés, de telle sorte que les parcelles passent à travers un tamis de 400 à 500 mailles par centimètre carré.

GRAPHITE ET CARBONE GRAPHITIQUE.

On prend soit 2 grammes de fonte grise, soit 3 grammes de fonte truitée, soit 4 ou 5 et quelquefois jusqu'à 10 grammes de fonte blanche, d'acier ou de fer, en fragments assez petits, copeaux, limaille ou sable. On traite par un poids dix fois égal d'acide chlorhydrique, à 1,10 de densité, et on chauffe entre 60 et 80°, jusqu'à dissolution complète du métal; le carbone amorphe est éliminé à l'état de carbure d'hydrogène avec les autres combinaisons hydrogénées; on maintient pendant une demi-heure à une température voisine de l'ébullition. Après addition d'eau bouillante, le résidu insoluble, composé de graphite et de silice gélatineuse, est retenu sur un filtre d'amiante calciné, pesé à l'avance; on achève le lavage à l'eau chlorhydrique bouillante, puis à l'eau pure, enfin trois ou quatre fois avec une solution de potasse chaude de densité 1,10, afin d'enlever toute la silice hydratée; on lave encore avec de l'eau chaude, puis successivement avec un peu d'alcool et avec un peu d'éther. On sèche à 120° environ et on pèse. Pour plus de sûreté, on brûle le graphite en chauffant au rouge très vif et on pèse de nouveau. Ou bien, après lavage, on brûle le graphite, soit par voie sèche dans un courant d'oxygène, soit par

voie humide au moyen de l'acide chromique, et on dose, comme précédemment, l'acide carbonique retenu dans un tube à dissolution de potasse.

Le dosage du graphite par ce moyen peut se faire en même temps que le dosage du soufre à l'aide de l'acide chlorhydrique.

Quelques chimistes emploient comme dissolvant l'acide azotique à 1,20 de densité, dont on prend 15 centimètres cubes par gramme de métal soumis à l'essai. Le résidu insoluble est recueilli sur un filtre taré d'amiante calciné, puis lavé à l'eau bouillante, à la potasse chaude, une seconde fois à l'eau bouillante, puis avec de l'acide chlorhydrique dilué et finalement une dernière fois à l'eau chaude. Le carbone est ensuite transformé en acide carbonique par l'une des méthodes précédemment décrites.

Ce dernier procédé d'isolement du graphite fournit, d'une façon générale, des résultats moins élevés que ceux donnés par le premier; il donne un résidu lourd, toujours nettement cristallisé et différant complètement du carbone amorphe léger, sans éclat, que fournit parfois l'attaque à l'aide de l'acide chlorhydrique. Ses résultats sont mieux d'accord avec ceux de l'essai par la méthode de Boussingault.

Nous avons déjà fait observer que la méthode au bichlorure de mercure fournit une indication approchée de la proportion de graphite. L'évaluation est un peu faible, en général, parce qu'un peu de graphite peut être brûlé, lorsque le résidu est porté au rouge sombre dans l'air. La différence est peut-être due plutôt au carbone graphitique qu'au graphite proprement dit.

CARBONE COMBINÉ ET DISSOUS.

Lorsqu'on a déterminé, d'une part, le carbone total et, d'autre part, le carbone libre (graphite et carbone gra-

phitique), la différence entre les deux nombres représente le carbone combiné ou dissous (carbone du carbure et carbone de trempe). C'est la méthode la plus sûre, en admettant que le graphite soit exactement représenté par le carbone resté insoluble après l'action de l'acide chlorhydrique ou azotique, de la potasse et de l'éther.

Pour obtenir directement une estimation approximative de la teneur en carbone combiné ou dissous, on a souvent recours au procédé colorimétrique connu sous le nom de *procédé Eggertz*. Il se pratique de la façon suivante :

Le métal doit être en poudre ou en limaille aussi fine que possible. On en pèse $0^{gr},10$ qu'on verse dans un tube d'essai ; on le dissout par de l'acide azotique de 1,20 de densité ; celui-ci doit être bien exempt d'acide chlorhydrique, qui donnerait à la solution une teinte verdâtre.

La quantité d'acide azotique à employer peut être sans inconvénient un peu trop forte ; elle ne doit pas être trop faible, afin de ne pas donner avec l'eau une teinte trop sombre, qui ferait estimer trop haut la teneur en carbone. Les quantités adoptées sont :

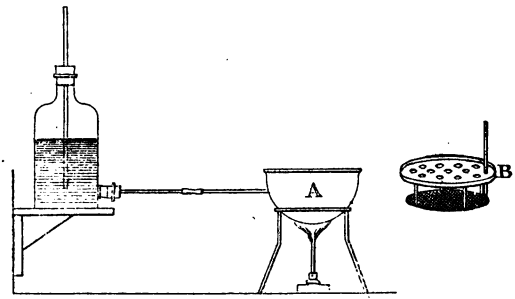
$2^{cc},5$	d'acide pour	$0^{gr},10$	d'acier tenant moins de 0,30	p. 100 de carbone ;
3	—	—	de 0,25 à 0,30	—
4	—	—	de 0,30 à 0,50	—
5	—	—	de 0,50 à 0,80	—
6	—	—	de 0,80 à 1,00	—
7	—	—	plus de 1,00	—

ou pour $0^{gr},05$ de fonte blanche.

On traite en même temps et de la même façon $0^{gr},10$ d'un métal type, de nature peu différente et dont la teneur en carbone a été déterminée aussi exactement que possible par l'une des méthodes précédentes.

L'acide azotique est mesuré rapidement dans un vase gradué et versé en égales quantités dans les deux tubes ; l'attaque se fait vite, et il se produit souvent des flocons bruns ou noirs, qu'il faut dissoudre par agitation. On

place les deux tubes dans un bain-marie, où on les maintient à 100° pendant une demi-heure ou trois quarts d'heure, jusqu'à ce que la dissolution soit bien terminée des deux côtés (*). On se sert habituellement d'un bassin en cuivre (A) avec tôle percée de trous (B) formant couvercle et laissant passer le haut des tubes et la tige d'un thermomètre; ce bassin est rempli d'eau recouverte de quelques grammes de paraffine pour empêcher une évaporation trop rapide.



On refroidit rapidement les deux tubes en les plaçant dans l'eau froide et les protégeant contre la lumière, qui produit, à la longue, une atténuation de la teinte. S'il y a un dépôt noir de graphite, il faut le séparer en faisant passer la solution sur un petit filtre d'amiante qu'on lave ensuite avec quelques centimètres cubes d'eau. Il doit, d'ailleurs, toujours y avoir au moins autant d'eau que d'acide pour que l'on n'ait pas à craindre la coloration due à l'azotate de fer concentré.

Les deux solutions à comparer sont reçues dans deux tubes en verre bien blanc, ayant même calibre et même épaisseur, de 30 centimètres cubes de capacité; ces

(*) On peut aller plus vite dans certains cas spéciaux, mais la coloration est alors un peu plus foncée; elle est plus claire, au contraire, lorsqu'on chauffe seulement à 80 degrés pendant 3 heures, comme Eggertz l'avait indiqué d'abord.

tubes sont gradués par dixièmes de centimètre cube et les divisions sont d'égale hauteur, grâce à l'égalité des calibres. La comparaison se fait devant une glace dépolie, dans une chambre obscure ou, au moins, dans une cage demi-obscure.

Pour évaluer sans calcul la teneur de l'acier à examiner, on étend la dissolution de l'acier normal jusqu'à ce que 1 centimètre cube contienne $0^{mg},1$ de carbone, (pour l'essai de produits très carburés, on fait en sorte que 1 centimètre cube renferme $0^{mg},5$ de carbone), puis on étend la dissolution de l'acier à essayer, par addition répétée de petites quantités d'eau distillée et mélange des liquides jusqu'à ce que la teinte brune paraisse identique à celle de la solution normale. Le volume de la seconde fait immédiatement connaître le nombre de dixièmes de milligramme de carbone contenus dans $0^{gr},10$ d'acier ou, en d'autres termes, la teneur en centièmes pour 100.

Par exemple, si l'acier normal contient 0,42 p. 100 de carbone, après l'attaque de $0^{gr},10$ de métal, on étendra d'eau jusqu'à avoir $4^{cm3},2$. Supposons que l'acier à essayer, traité de la même façon, donne une teinte identique, lorsque la solution occupe un volume de $5^{cm3},6$; on en conclura immédiatement que sa teneur en carbone est 0,56 p. 100.

L'évaluation par le procédé Eggertz étant entièrement fondée sur la comparaison des teintes obtenues avec les aciers à essayer et avec un acier type, se trouve nécessairement entachée des erreurs du dosage fait sur cet acier type ; il importe donc qu'il ait été fait dans les meilleures conditions possibles.

Il importe, d'autre part, que les aciers à comparer soient de teneurs aussi voisines que possible. De nombreux essais comparatifs par la méthode de Boussingault et par celle d'Eggertz ont montré à Deshayes que celle-

ci donne toujours des chiffres trop élevés pour les teneurs supérieures à celle de l'acier type et des chiffres trop bas pour celles qui sont inférieures; l'erreur peut être notable si l'on se sert d'un seul type, tel que l'acier à 0,50 p. 100.

Pour obtenir des nombres très voisins de la vérité, il est indispensable d'avoir une série de types avec des teneurs variées, telles que : 0,15; 0,30; 0,50; 0,75; 1 p. 100 et de comparer toujours les aciers à essayer aux types qui s'en rapprochent le plus.

La présence du *soufre* et celle du *silicium* paraissent être sans influence sur les résultats. Celle du *phosphore* et celle du *manganèse* ont pour effet de foncer la teinte de la solution et, par conséquent, de faire croire à une teneur trop élevée. Le manganèse arrivant parfois à des teneurs très notables, il conviendrait, pour les aciers de cette espèce, d'avoir des types spéciaux d'aciers manganésés.

Enfin, il ne faut pas perdre de vue la remarque faite par Osmond que le carbone de recuit et le carbone de trempe des aciers ne donnent pas des résultats comparables par ce genre d'essais (*Annales des mines*, 1885, t. VIII). J'avais eu, de mon côté, occasion d'observer (*ibid.*, p. 22) que le même acier, pris successivement à l'état naturel, trempé et recuit, fournissant absolument le même résultat au premier et au troisième état, donne une teinte beaucoup plus claire dans le second, c'est-à-dire lorsqu'il est trempé; on serait donc porté à attribuer, par le procédé Eggertz, aux aciers trempés une carburation trop faible, ce qui paraît tenir à ce que le carbone de trempe forme avec l'acide azotique des solutions brunes peu stables, surtout à chaud (*ibid.*, p. 34).

Jusqu'à la teneur de 0,15 p. 100, la coloration de la solution azotique carburée est bien sensible sans être modifiée par celle de l'azotate de fer; mais, pour les fers

et les aciers très doux, à teneur plus basse, le même procédé ne convient plus. Stead a cherché à rendre la méthode colorimétrique applicable aux produits très peu carburés, en opérant sur une quantité dix fois plus grande, c'est-à-dire sur 1 gramme de matière et sur une égale quantité de métal type. Chacun est traité, dans une fiole de 200 centimètres cubes par 12 centimètres cubes (ou au plus 18 centimètres cubes) d'acide azotique ($d = 1{,}20$), à la température de 90 à 100°. La dissolution obtenue au bout de dix minutes est mêlée de 30 centimètres cubes d'eau chaude et au moins 13 centimètres cubes d'une solution de soude ($d = 1{,}27$), agitée, étendue à 60 centimètres cubes, bien secouée de nouveau et, après dix minutes de douce chaleur, versée sur un filtre sec et reçue dans un tube gradué.

L'oxyde de fer est ainsi éliminé et la combinaison est dissoute dans la solution de soude, qui est colorée à la façon de la solution azotique et même avec plus d'intensité.

Les deux solutions sont amenées à des teintes aussi égales que possible, et on compare leurs hauteurs, qui sont en raison directe des teneurs en carbone :

$$t' = t \times \frac{h'}{h}.$$

A l'usine du Creusot, on fait une prise d'essai s'élevant à $0^{gr},500$ pour les aciers, à $0^{gr},100$ pour les fontes, que l'on attaque dans le premier cas par 25 centimètres cubes et dans le second par 15 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1{,}20$). On étend constamment à 50 centimètres cubes avec de l'eau et l'on filtre après complet refroidissement. On établit en même temps, pour la comparaison des teintes, une véritable échelle colorimétrique, dont les degrés d'intensité correspondent à des écarts de 5 dix-millièmes sur la teneur en carbone de l'acier soumis à l'essai. Cette échelle est obtenue en attaquant un poids

de l'acier-type, tel que le produit de ce poids par la teneur en carbone, déterminée à l'aide de la méthode Boussingault, donne un chiffre de carbone total simple et peu élevé : $2^{mg},5$, 5^{mg}, 10 milligrammes. Ce poids d'acier, dissous dans 50 centimètres cubes d'acide azotique, fournit une liqueur plus ou moins brune, dont chaque centimètre cube correspond respectivement à $0^{mg},05$, $0^{mg},10$ et $0^{mg},20$ de carbone. Ces différentes liqueurs servent à l'établissement de l'échelle colorimétrique, dont il est question ci-dessus ; si nous prenons comme exemple la solution dont l'intensité correspond à $0^{mg},10$ de carbone par centimètre cube, nous voyons que, par dilutions successives, il sera possible d'établir l'échelle suivante :

45^{cm3} d'eau	+	5^{cm3} de liqueur type correspondent à un acier à	0,10 p. 100 de C.
42,5	+ 7,5	—	0,15 —
40	+ 10	—	0,20 —
37,5	+ 12,5	—	0,25 —
»	»		»
10	+ 40	—	0,80 —
5	+ 45	—	0,90 —

Pour la lecture, les verres types sont placés en ordre devant une glace dépolie, orientée au nord dans une salle un peu sombre. On promène devant l'échelle chacun des essais, auxquels on attribue les teneurs en carbone des solutions qui leur correspondent. Les teintes intermédiaires sont estimées au jugé par l'opérateur. Cette modification du procédé Eggertz est assez commode, elle convient surtout aux laboratoires qui ont un grand nombre d'essais à mener de front.

Quelques auteurs ont cherché à éviter l'inconvénient dû à la décomposition rapide des solutions types en établissant des liqueurs, dont la teinte brune est obtenue à l'aide de sucre brûlé, de café ou par un mélange de proportions définies de différents sels à coloration fixe ; nous signalerons particulièrement dans ce sens la solution proposée par Ekman et dont voici la préparation. On dis-

sout 3 grammes de chlorure neutre de fer dans 100 centimètres cubes d'eau contenant $1^{cm^3},5$ d'acide chlorhydrique, $2^{gr},100$ de chlorure de cuivre dans 100 centimètres cubes d'eau contenant 5 centimètres cube d'acide chlorhydrique et $2^{gr},100$ de chlorure de cobalt dans 100 centimètres cubes d'eau contenant 5 centimètres cubes du même acide. En ajoutant, à 8 centimètres cubes de la solution de fer, 6 centimètres cubes de la solution de cobalt, 3 centimètres cubes de celle de cuivre et 5 centimètres cubes d'eau contenant 0,5 p. 100 d'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur possédant une teinte analogue à celle qui serait fournie par la dissolution dans l'acide azotique de 200 milligrammes d'acier à 1 p. 100 étendue à 10 centimètres cubes, c'est-à-dire une liqueur équivalente à celle qui contiendrait $0^{mg},2$ de carbone par centimètre cube. Par dilutions successives de cette solution normale avec de l'eau contenant 5 p. 100 d'acide chlorhydrique, on obtiendra les diverses intensités de l'échelle colorimétrique.

Cette préparation de liqueurs colorées, absolument repoussée par Parry et Morgan (*Industries*, 24 fév. 1893), est restée peu usitée.

DOSAGE DU SILICIUM.

Lorsqu'on attaque la fonte par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, une partie du silicium reste dissoute à l'état de silice et à l'état d'oxyde inférieur (capable de donner naissance à un dégagement d'hydrogène, si on le chauffe avec un alcali); la quantité qui entre en solution est variable avec le degré de concentration de l'acide et la proportion d'eau employée au lavage (H. Allen, Th. Drown). Il est donc indispensable d'oxyder entièrement le silicium et de rendre la silice insoluble, avant de cher-

cher à la séparer par lavage des sels de fer et autres composés solubles. Ce seront les conditions indispensables pour un bon dosage du silicium. Par voie sèche, le chlore ou l'acide chlorhydrique donnerait naissance à des chlorures de silicium gazeux, si le silicium n'était pas préalablement oxydé.

I. — Voie sèche.

A. — *Oxydation par l'air au rouge, volatilisation du fer à l'état de chlorure.*

Cette méthode, donnée par Boussingault (*Ann. de chimie et de physique*, 1871), a l'avantage de mettre complètement à l'abri des erreurs provenant de l'attaque des vases de verre ou de porcelaine par les acides.

Le métal, réduit en limaille ou en copeaux minces et pesé (1 gramme de fonte grise, 2 ou 3 grammes de fer, acier ou fonte blanche), est placé dans une nacelle de platine, puis chauffé dans le moufle. Le silicium s'oxyde peu à peu par le contact de l'air au rouge, en même temps que le fer et les autres éléments qu'il renferme.

Au bout de deux ou trois heures, l'oxydation étant terminée, on dispose la nacelle dans un tube de platine ou de porcelaine chauffé sur une grille et communiquant, d'un côté avec un appareil dégageant de l'acide chlorhydrique gazeux (Na Cl fondu et $SO^4 H^2$), très bien desséché au moyen d'acide sulfuriqne, de l'autre côté avec un ballon tubulé, dont le col tourné vers le bas et effilé plonge dans l'eau d'un flacon, à quelques millimètres au-dessous de la surface.

Le tube étant chauffé au rouge, le courant d'acide chlorhydrique sec, qu'on entretient aussi régulier que possible, transforme l'oxyde de fer en chlorure, qui se volatilise et va se condenser sur les parties froides du

tube et dans le ballon, sous forme d'aiguilles entrelacées. On suit, par l'aspect du ballon, les progrès de l'opération et, quand on la juge terminée, on arrête le courant gazeux, on laisse refroidir le tube et l'on retire la nacelle, sauf à la replacer et à continuer, s'il reste de l'oxyde de fer non chloruré.

La silice, formée préalablement par oxydation, n'est pas attaquée, tandis que, si l'on soumettait le métal naturel au courant d'acide chlorhydrique gazeux ou bien à un courant d'air et d'acide chlorhydrique, une grande partie du silicium serait volatilisée à l'état de chlorure de silicium.

La silice obtenue est blanche et très légère, conservant la forme du métal soumis à l'oxydation, fragments de fonte, fil de fer replié sur lui-même, etc. A cause de cette ténuité du résidu, facile à entraîner par les courants gazeux, il importe d'avoir un dégagement lent et régulier d'acide chlorhydrique et ensuite d'enfermer la nacelle dans un tube de verre pour faire la pesée.

On s'assure de la pureté de la silice en versant dans la nacelle un peu d'acide fluorhydrique, avec une goutte d'acide sulfurique et chauffant. La silice disparaît et ne laisse comme résidu que les substances étrangères : ce sont souvent des matières terreuses, provenant de scories empâtées dans le métal, du phosphate de fer parfaitement blanc et inattaquable à l'acide fluorhydrique, ou encore, avec certains produits spéciaux, un peu d'alumine, d'oxyde de chrome ou d'acide titanique. Lorsque le résidu n'est pas négligeable, on le pèse, pour avoir, par différence, le poids de la silice, p; la teneur en silicium, pour 100, est donc :

$$\mathrm{Si} = 46{,}67\,\frac{p}{n}.$$

Le résidu peut servir à la recherche qualitative des éléments étrangers.

Lorsque l'on a affaire à une fonte phosphoreuse, l'oxydation en est difficile dans le moufle, parce qu'elle se ramollit, se grille mal et attaque la nacelle de platine. Il est alors préférable d'opérer l'oxydation par un peu d'*acide azotique*, puis d'évaporer et de calciner dans une nacelle de platine. On continue de même par la chloruration. Mais la présence du phosphate de fer constitue encore une gêne et il vaut mieux, dans ce cas, opérer par voie humide.

B. — L'attaque du fer en copeaux (1 gramme) par fusion au rouge sombre dans un creuset de platine avec du bisulfate de potasse (25 grammes), suivie de l'enlèvement du culot au moyen d'un gros fil de platine recourbé dans la masse fondue et du traitement ultérieur par l'acide chlorhydrique et l'eau chaude (Th. Drown), fournit des résultats irréguliers. La méthode est rapide, mais ne peut servir que pour des essais approchés ; encore faut-il s'assurer si le bisulfate de potasse ne renferme pas de silice et le purifier, s'il y a lieu, par plusieurs cristallisations successives.

II. — Voie humide.

A. — *Emploi de l'acide sulfurique* (Th. Drown et P. Shimer).

On traite le métal en grains ou en tournures (1 gramme de fonte grise, 2 ou 3 grammes d'acier, de fer ou de fonte blanche) par l'acide azotique ($d = 1{,}20$) ajouté peu à peu dans une capsule de platine(*) ; on emploie environ 20 centimètres cubes d'acide pour chaque gramme de

(*) On a coutume d'employer la porcelaine; mais il y a là une cause d'erreur sensible. Nous nous sommes assuré par plusieurs essais qu'en opérant de la même façon sur le même acier, comparativement dans la porcelaine et dans le platine, on trouve

métal. Lorsque l'attaque est devenue complète à l'ébullition sur le bain de sable, on laisse refroidir et on verse de l'acide sulfurique pur, dans la proportion de 5 centimètres cubes d'acide concentré pour chaque gramme de métal, après l'avoir mêlé à trois fois son volume d'eau. On chauffe au bain de sable jusqu'à expulsion complète de l'acide azotique et apparition de vapeurs assez abondantes d'acide sulfurique.

On laisse refroidir, on reprend par de l'eau et on chauffe pour obtenir la dissolution du sulfate de peroxyde de fer; on décante la liqueur chaude sur un filtre en papier pur (lavé à l'acide fluorhydrique et à l'acide chlorhydrique afin d'enlever la silice et la chaux, filtre Berzélius suédois, marque Munktell, ou filtre Schleicher). On traite le résidu par 25 à 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur ($d = 1{,}20$) et on lave de nouveau avec de l'eau pure et bien chaude.

La silice hydratée ainsi obtenue ne contient ni phosphate de fer, ni alumine, ni acide titanique, qui sont restés dissous dans la liqueur sulfurique. Elle peut être encore colorée par le carbone et par quelque peu de platine. Après calcination, elle doit être pesée, puis traitée par quelques gouttes d'acide fluorhydrique pur; le résidu est calciné et pesé de nouveau. La différence fait connaître le poids de la silice et, par suite, celui du silicium en multipliant par 0,4667.

Cette méthode est assez simple et assez rapide; elle donne des résultats très satisfaisants, à la condition que l'on n'ait pas négligé de chasser tout l'acide azotique par évaporation; car, à défaut de ce soin, il y aurait perte importante de silice restée dissoute dans les liqueurs acides.

---

plus de silice dans le premier cas que dans le second. La différence n'est pas négligeable; elle variait, dans nos expériences, de 1 à 2 milligrammes et peut-être évaluée, en moyenne, à 1^{mg} 1/2.

B. — *Emploi des acides azotique et chlorhydrique.*

On met dans une capsule de porcelaine un peu grande (*) les grenailles ou tournures de métal (depuis 2 grammes jusqu'à 10 grammes, si l'on suppose qu'il y ait peu de silicium, ou si l'on veut faire d'autres recherches, soit sur la dissolution, soit sur le résidu), on y ajoute peu à peu depuis 30 jusqu'à 120 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1{,}20$), mêlé avec une égale quantité d'eau, en ayant soin de recouvrir le vase avec une lame de verre, afin d'éviter les pertes par projection de gouttelettes liquides.

On complète l'attaque en chauffant doucement à ébullition, puis on évapore jusqu'à sec. Il est bon d'ajouter, vers la fin, environ 5 grammes d'azotate d'ammoniaque et, lorsqu'on est arrivé à sec sur le bain de sable, de calciner légèrement, de manière à décomposer le nitrate de fer et à brûler toute la matière organique provenant du carbone dissous ou combiné dans le métal. On reprend alors par l'acide chlorhydrique pour redissoudre tout l'oxyde de fer. Lorsque ce résultat a été atteint, on ajoute de l'eau, on chauffe, puis on laisse déposer et on décante le liquide sur un petit filtre en papier Schleicher; on lave bien avec de l'eau et on reçoit la silice sur le filtre.

Elle retient ordinairement un peu d'oxyde de fer avec du graphite et elle peut contenir de l'acide titanique, si l'on est parti d'une fonte renfermant du titane.

(*) On ne peut éviter ici l'emploi de la porcelaine (à cause de l'eau régale) et par conséquent une surcharge en silice résultant d'une attaque de la couverte siliceuse par les acides. On pourra en tenir compte approximativement en retranchant du poids trouvé pour la silice environ 1^{mg} 1/2 ou mieux la quantité déterminée par l'opérateur lui-même en comparant les résultats de la méthode A et ceux de la méthode B avec la même nature de porcelaine.

On mêle la matière recueillie sur le filtre, après dessiccation, avec deux ou trois fois son poids de carbonate de soude pur et un peu de nitre; on fond dans un petit creuset de platine; on reprend par l'acide azotique étendu, on fait passer dans une capsule de porcelaine, on évapore à sec avec de l'acide chlorhydrique, on reprend par le même acide et on a, comme résidu, de la silice très blanche, qu'on recueille, calcine et pèse avec les précautions ordinaires.

Cette silice renferme encore l'acide titanique, si le métal était titanifère; on les sépare alors en chauffant le produit calciné et pesé avec de l'acide sulfurique concentré, puis laissant refroidir, versant, par petites quantités, dans de l'eau froide et filtrant pour séparer la silice.

Par ébullition du liquide filtré avec de l'ammoniaque, on précipite l'acide titanique, qu'on recueille sur un petit filtre; on calcine et pèse pour corriger le poids de la silice et pour calculer le titane :

$$Ti = 0{,}6097\,TiO^2.$$

Cette méthode, plus longue que la précédente, a, de plus, l'inconvénient de donner dans le dosage de la silice une surcharge, dont il faut tenir compte; mais elle a l'avantage de permettre de doser le titane en même temps que le silicium. On peut aussi utiliser la solution chlorhydrique pour la recherche des autres éléments combinés au fer.

DOSAGE DU PHOSPHORE.

L'attaque des fontes et fers phosphoreux par l'acide chlorhydrique donne lieu à un dégagement d'hydrogène phosphoré gazeux, que l'on pourrait arrêter par différents réactifs; mais le dégagement est toujours incomplet. La méthode doit donc être écartée.

L'attaque par l'eau régale donne lieu à une perte plus ou moins sensible, par volatilisation d'une combinaison phosphorée; en outre, elle ne détruit pas la matière organique provenant du carbure de fer, qui empêche la précipitation du phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque d'être complète. Il faut donc éviter aussi ce mode d'attaque.

On est conduit par conséquent à employer l'acide azotique seul. Après l'attaque, on pourra brûler la matière organique dissoute soit par une calcination à température un peu élevée du résidu de l'évaporation, soit par l'emploi de l'acide chromique en liqueur concentrée. La précipitation du phosphomolybdate se fait bien en liqueur azotique ou sulfurique, moins bien en présence de l'acide chlorhydrique. Enfin, le dosage est plus précis sous la forme de phosphomolybdate desséché (coefficient = 0,0163) que sous celle de pyrophosphate de magnésie (coefficient = 0,2793), du moins lorsque la proportion de phosphore est très faible. Ces différentes considérations nous ont conduit à proposer, surtout pour les produits très peu phosphoreux, comme les aciers et les fers, une nouvelle méthode, qui sera indiquée plus loin et qui nous a paru fournir les résultats les plus réguliers et les plus sûrs parmi les méthodes pondérales; elle peut, d'ailleurs, être transformée en une méthode volumétrique.

Méthodes pondérales.

A. — *Dosage à l'état de phosphomolybdate.*

La méthode suivante est employée dans plusieurs usines, notamment au Creusot. Dans un verre de Bohême, de 7 millimètres de hauteur, on attaque par l'acide azotique ($d = 1{,}20$) soit 1 gramme de métal, soit $0^{gr},500$, $0^{gr},200$ ou $0^{gr},100$, suivant la teneur supposée en phosphore. L'attaque terminée, on ajoute

5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis on évapore à sec, pour rendre la silice insoluble, on reprend par de l'eau régale (3 centimètres cubes d'acide azotique et 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique); on chauffe à l'ébullition, en couvrant le vase d'un verre de montre; on ajoute 8 à 10 centimètres cubes d'eau, et, la dissolution finie, on fait passer sur un filtre sans pli. La liqueur est reçue dans une dissolution azotique de molybdate d'ammoniaque préparée à l'avance; on lave le filtre une ou deux fois seulement avec de l'eau acidulée à 1/200 d'acide nitrique, de manière que le volume de liqueur ne dépasse pas 25 centimètres cubes.

On chauffe trois heures au bain-marie vers 42° à 45°. Le précipité de phosphomolybdate est recueilli sur un filtre double, desséché préalablement et exactement taré; on lave le précipité et le filtre trois fois avec de l'eau à 2 p. 100 d'acide azotique, on sèche à l'étuve à 100 degrés. Quand le filtre commence à prendre une teinte bleuâtre, on pèse et on multiplie par $\frac{1,63}{n}$ pour avoir la teneur en phosphore pour 100 (n représentant le nombre de grammes de métal mis en expérience).

Cette méthode, où l'on a recherché la plus grande simplicité possible, n'évite pas les causes d'erreur que j'ai signalées au début : influence de la matière organique provenant du carbone, influence de l'acide chlorhydrique, entraînement d'oxyde de fer avec le précipité, irrégularité de la composition de ce précipité.

Après avoir reconnu ces inconvénients, le laboratoire de l'École des ponts et chaussées a renoncé à employer cette méthode et adopté celle qui suit.

B. — *Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie.*

Le métal est attaqué de la même façon par l'acide azotique et l'acide chlorhydrique; puis on évapore à sec

et on reprend par l'eau régale, de manière à laisser la silice insoluble.

La liqueur est saturée par l'ammoniaque et portée à l'ébullition. Le précipité volumineux d'hydrate ferrique entraîne la totalité de l'acide phosphorique. Après l'avoir recueilli et séché, on le calcine avec du sulfate de soude pendant dix minutes à la température du soufflet d'émailleur. La quantité de sulfate de soude doit être suffisante pour que la masse entière soit bien imprégnée. De nombreux essais synthétiques ont montré que l'acide phosphorique, dans ces conditions, passe entièrement à l'état d'orthophosphate de soude.

Il faut alors dissoudre les sels alcalins dans l'eau, en employant au lavage la plus faible quantité d'eau possible. Après filtration, on procède à la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. On recueille, calcine et pèse le précipité et on a la teneur en centièmes en multipliant par 27,93. L'opération est longue et, si elle échappe aux inconvénients de la méthode précédente, elle ne se prête pas non plus à une bien grande précision dans l'estimation des faibles quantités de phosphore.

C. — *Méthode de Boussingault et Müntz.*

Une méthode analogue avait été recommandée, dès 1875, par Boussingault (*Études sur la transformation du fer en acier*), d'après les expériences faites dans son laboratoire par A. Müntz.

Après attaque de 1 gramme d'acier par l'acide azotique, évaporation et calcination au rouge sombre, la matière est broyée avec 8 grammes de carbonate de soude pur et sec, puis le mélange remis dans la capsule de platine, qui a servi à l'attaque, et fondu au rouge blanc sur un fort bec Bunsen. Après vingt ou vingt-cinq minutes de bonne fusion, pendant lesquelles on remue sou-

vent avec un fil de platine, la masse refroidie est concassée et lavée à l'eau bouillante.

La liqueur, contenant tout le phosphore à l'état de sel alcalin, est séparée du fer par filtration, puis acidifiée par l'acide nitrique et évaporée à sec pour isoler la silice. On redissout par 50 centimètres cubes d'eau contenant un demi-centimètre cube d'acide nitrique; on filtre et on lave avec très peu d'eau, puis on ajoute 2 centimètres cubes de la solution acide de molybdate d'ammoniaque préparée suivant les indications d'Eggertz.

Le précipité jaune, dont on favorise le dépôt en maintenant la liqueur à 50 ou 60°, est recueilli au bout de douze heures sur un filtre taré, lavé avec de l'eau contenant 1/100 d'acide nitrique, séché un peu au-dessous de 100° et pesé; 100 de précipité correspondent à 1,63 de phosphore.

Dans le cas seulement d'un métal très phosphoreux, on redissout le molybdate dans l'ammoniaque et on ajoute à la solution peu étendue un peu de chlorure de magnésium, afin de former du phosphate ammoniaco-magnésien. On pèse après calcination le pyrophosphate de magnésie, qui, pour 100, renferme 27,94 de phosphore. Le défaut de sensibilité de ce dosage oblige à opérer sur plusieurs grammes de métal. Encore ne peut-on compter que sur une certaine approximation, malgré la longueur des opérations.

D. — *Méthode de Ad. Carnot* (*).

On opère sur une prise d'essai de 5 grammes pour les fers, les aciers ou les fontes pures; il suffit de 1 gramme ou même $0^{gr},500$ pour les fontes phosphoreuses.

Le métal est attaqué par 40 centimètres cubes d'acide

(*) *Annales des mines*, 2e vol. de 1893, p. 5.

nitrique pur dans une capsule de porcelaine ou une capsule de platine suffisamment grande, qu'on recouvre aussitôt d'un entonnoir renversé, afin d'éviter les projections de gouttelettes liquides. Quand l'effervescence s'arrête, on chauffe doucement pour compléter l'attaque et on lave l'entonnoir avec un peu d'eau, qu'on reçoit dans la capsule. On y verse, tout en agitant le liquide avec une baguette de verre, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré (2 centimètres cubes par gramme de métal). Il se produit un magma volumineux qui se redissout par l'agitation et la chaleur. On évapore doucement soit sur un petit brûleur à couronne, en remuant constamment pendant un quart d'heure, soit au bain de sable en laissant chauffer pendant un temps plus long; la masse devient bientôt pâteuse, puis se dessèche et se réduit en grumeaux faciles à écraser avec la baguette.

On porte à l'étuve et on maintient à une température de 120 à 125 degrés pendant deux heures, de manière à chasser entièrement l'acide azotique et à rendre la silice bien insoluble dans toute la masse. On redissout ensuite par 50 centimètres cubes environ d'eau bouillante et on lave avec une égale quantité d'eau sur un filtre, en recevant les liquides dans une fiole d'un demi-litre.

La silice reste sur le filtre; elle est habituellement colorée en noir ou en gris par le graphite et peut être mêlée de peroxyde de manganèse.

On dissout ce dernier, au-dessus d'une autre fiole, par un peu d'acide chlorhydrique concentré (ou par quelques centimètres cubes d'un mélange d'acide azotique et d'eau oxygénée) et on lave à l'eau chaude. On calcine, pour brûler le graphite, et on pèse la silice, qui est devenue blanche. Ce poids, multiplié par le coefficient 0,4667, fournit un bon dosage du *silicium*, comme dans la méthode de Drown et Shimer, en observant les précautions suivantes :

Si l'on a employé une capsule de porcelaine, il convient de retrancher 1^{mg} 1/2 du poids trouvé pour la silice. Si l'on s'est servi d'un vase de platine, il faut, après calcination et pesée, traiter le résidu par un peu d'acide fluorhydrique pur, évaporer, calciner et peser de nouveau; la différence des deux pesées donne le poids de la silice SiO^2, comme nous l'avons dit page 58.

Le liquide filtré contient des composés organiques, provenant de la transformation du carbure de fer sous l'action des acides, qui pourraient gêner la précipitation de l'acide phosphorique. Pour brûler la matière organique, on ajoute environ 1 gramme d'acide chromique (*), et on chauffe pendant une demi-heure à la température d'ébullition. Cette opération a, de plus, pour objet de ramener à l'état d'acide orthophosphorique le peu d'acide pyrophosphorique qui aurait pu se former pendant l'évaporation à sec.

On ajoute à la liqueur, réduite à 40 centimètres cubes environ, 4 grammes de sulfate d'ammoniaque, puis on y verse 50 centimètres cubes de la solution molybdique à 5 p. 100 environ, préparée comme de coutume (**), et on maintient à 100 degrés pendant une heure au moins, temps nécessaire pour que la précipitation soit bien complète. On laisse reposer et refroidir, afin de ne pas risquer d'introduire de matière organique dans la liqueur par l'action de l'acide azotique chaud sur le papier, puis on

(*) On pourrait employer, comme oxydant, le permanganate de potasse, mais à la condition de terminer le dosage par une détermination volumétrique et non par une pesée du phosphomolybdate d'ammoniaque, qui pourrait contenir de la potasse.

(**) La solution molybdique se prépare en dissolvant dans l'eau 150 grammes de molybdate d'ammoniaque cristallisé, étendant à 1 litre, puis versant dans 1 litre d'acide nitrique à 1,20 de densité, laissant trois ou quatre jours à la température de 60 degrés et séparant le dépôt par décantation, pour ne se servir que de la liqueur claire.

décante le liquide sur un filtre et on lave le dépôt dans la fiole avec de l'eau tiède additionnée d'un vingtième de son volume de la solution molybdique, jusqu'à ce que le liquide versé sur le filtre ne se colore plus que très faiblement en rose par le sulfocyanure d'ammonium, c'est-à-dire ne contienne plus que des traces négligeables de fer.

En même temps, on s'assure que la solution, portée de nouveau à 100 degrés pendant une heure, ne fournit pas d'autre dépôt de phosphomolybdate (*).

On dissout alors le précipité dans la fiole par la moindre quantité possible, 15 centimètres cubes par exemple, d'ammoniaque étendue de son volume d'eau chaude, et, plaçant sur un petit matras de 150 centimètres cubes l'entonnoir avec le filtre sur lequel on avait décanté la liqueur acide, on y fait passer la solution ammoniacale, on lave la fiole et le filtre avec 50 centimètres cubes d'eau bouillante, un peu ammoniacale, en s'aidant de la trompe.

Le filtre a pu retenir de petites quantités d'hydrate et de phosphate ferrique; on les redissoudra plus tard par quelques gouttes d'acide nitrique étendu et chaud, que l'on ajoutera à la liqueur acide.

La solution ammoniacale, filtrée et refroidie, est peu à peu neutralisée par l'acide azotique, en évitant que la température s'élève au-dessus de 40 degrés; lorsqu'il commence à se former un précipité jaune, que l'agitation ne redissout pas, on ajoute, en surplus, 2 centimètres cubes d'acide nitrique pur et la petite quantité d'acide dilué qui a servi à laver le filtre. On abandonne deux

(*) Il se produit souvent, en faible quantité, un dépôt d'acide molybdique, d'aspect plus cristallin, qui se dissout lentement dans l'ammoniaque étendue et froide et n'est pas précipité de nouveau, lorsqu'on acidifie la liqueur par l'acide nitrique à la température de 40 degrés.

heures à la température de 40 degrés environ pour la précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque.

Le liquide est alors décanté sur un filtre taré et remplacé par de l'eau acidulée avec 1 p. 100 d'acide azotique. On y ajoute un peu de solution molybdique et on laisse pendant une heure, pour s'assurer qu'il ne se fait pas de dépôt.

Après deux ou trois lavages, on fait passer le précipité sur le filtre, on le lave à la trompe avec un peu d'eau distillée, on le sèche à l'étuve à 100 degrés et on le pèse dans un petit flacon spécial à large ouverture, où le filtre, bien que devenu un peu cassant, puisse entrer sans se briser.

Par cette seconde précipitation de phosphomolybdate d'ammoniaque, dans des conditions de température et d'acidité bien définies, on obtient un produit de composition constante, exempt de fer et sans excès d'acide molybdique, ce qu'on ne pourrait avoir régulièrement par la première précipitation, faite à température plus élevée, en présence d'un assez grand excès de liqueur molybdique et d'une grande quantité de sels de fer.

Le poids du phosphore contenu s'obtient en multipliant le poids du précipité desséché par le coefficient 0,01628, la formule de composition du précipité étant, d'après nos expériences :

$$Ph^2O^5.24MoO^3.3(AzH^4)^2O.3H^2O.$$

La teneur, pour 100, en phosphore est donc :

$$Ph = 1{,}628\,\frac{p}{n}.$$

Méthode volumétrique.

Lorsqu'on a suivi la méthode précédente jusqu'à la seconde précipitation du phosphomolybdate, on peut remplacer le dosage pondéral par un dosage volumétrique

basé sur la réduction de l'acide molybdique à un état inférieur d'oxydation par l'emploi du zinc et de l'acide sulfurique, suivie d'une oxydation nouvelle effectuée à l'aide d'une solution de permanganate de potasse titré (Pisani, 1864).

Le précipité doit être bien lavé d'abord avec de l'eau tenant 1 p. 100 d'acide nitrique, puis avec une solution neutre d'azotate de potasse et enfin avec de l'alcool, pour enlever tout l'acide nitrique. On le dissout dans 30 centimètres cubes d'ammoniaque diluée au quart et on fait passer la liqueur dans un ballon de 500 centimètres cubes, où l'on a versé environ 10 grammes de tournure de zinc pur. (S'il renfermait du fer, comme cela est fort habituel, il faudrait en tenir compte par une opération spéciale, faite à blanc sur 10 grammes du même zinc, en retranchant, par la suite, du volume de permanganate employé, celui qui est décoloré par le fer du réactif.) On ajoute à la solution ammoniacale 80 centimètres cubes d'acide sulfurique également dilué au quart et l'on chauffe avec précaution pendant quinze minutes environ pour faciliter la réduction, temps après lequel on fait passer la solution à travers un filtre à plis, assez grand pour que la filtration se produise rapidement. On lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide le filtre et la fiole où la réduction s'est produite; on obtient une solution de teinte vineuse, dont le volume peut s'élever à 400 ou 500 centimètres cubes, qu'on titre à l'aide du permanganate de potasse. Sous l'influence du réactif oxydant, la teinte s'atténue graduellement, le liquide devient incolore, puis prend une coloration rose très nette, dès qu'une goutte de permanganate est ajoutée en excès.

D'après les expériences de Werncke (1875), l'acide molybdique serait réduit, non pas jusqu'à la composition du sesquioxyde Mo^2O^3, mais seulement jusqu'à $Mo^{12}O^{19}$. Les résultats seraient d'ailleurs très concordants.

Sans recourir à la formule de réaction, dont les coefficients ne sont pas simples (*), on titrera le permanganate en réduisant par le même procédé un poids connu de phosphomolybdate, séché à 100 degrés, soit par exemple 307 milligrammes, correspondant à 5 milligrammes de phosphore.

RECHERCHE DU PHOSPHORE, DE L'ARSENIC ET DU CUIVRE.

Si le métal renferme de l'arsenic avec le phosphore, ce qui se présente assez rarement, il convient de modifier la marche de l'opération, afin de séparer l'arsenic dès le début et d'éviter qu'il puisse être entraîné partiellement dans la précipitation du phosphomolybdate.

On opère sur 5 ou 10 grammes de métal, à cause de la faible proportion d'arsenic.

Après attaque par l'acide azotique, expulsion de ce réactif par l'acide sulfurique, reprise par l'eau et filtration, comme dans le cas précédent, on peut calciner le résidu et peser la *silice*.

On fait passer dans la solution étendue, chauffée vers 70 degrés, un courant d'acide sulfureux, qui ramène les composés de fer, de cuivre et d'arsenic au minimum d'oxydation, puis, quand toute odeur d'acide sulfureux a disparu, on fait arriver dans le liquide un courant d'acide sulfhydrique, qui précipite lentement, mais entièrement l'arsenic et le cuivre à l'état de sulfures. Lorsque le précipité s'est déposé, on filtre et on lave à l'eau chaude, pour chercher dans le dépôt l'*arsenic* et le *cuivre*.

On fait bouillir la solution pour chasser l'hydrogène

(*) D'après Emmerton, cité par Blair : $5\,Mo^{12}O^{19} + 34\,KMnO^4 = 60\,MoO^3 + 17\,K^2O + 34\,MnO$.

sulfuré; on y ajoute un peu de perchlorure de fer (0^{gr},50 par exemple), puis on sature en grande partie l'acide par du carbonate de soude pur, on y verse une quantité un peu grande d'acétate de soude et on fait bouillir. La totalité de l'acide phosphorique est précipitée à l'état de phosphate ferrique, le surplus du peroxyde de fer à l'état d'acétate basique; après dix minutes d'ébullition, on laisse déposer et on fait passer sur un filtre, d'abord la liqueur, puis le précipité, qu'on lave avec de l'eau chaude contenant un peu d'acétate d'ammoniaque. Le précipité renferme, avec une quantité modérée d'oxyde de fer, tout l'*acide phosphorique* qu'il s'agit de doser.

Si rien ne fait supposer dans le métal à analyser la présence de métaux terreux, aluminium ou chrome, et que, par conséquent, on n'ait pas à craindre la présence de leurs oxydes dans le précipité, on pourra faire assez simplement ce dosage en redissolvant le précipité sur le filtre par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, puis neutralisant par l'ammoniaque et ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque, qui fait déposer le fer seul à l'état de sulfure. Lorsque la liqueur surnageante est devenue jaune, on filtre et on lave le précipité avec de l'eau légèrement sulfhydratée; puis, dans la liqueur, on ajoute de l'ammoniaque et un peu de mixture magnésienne (100 gr. chlorure de magnésium, 150 gr. sel ammoniac pur, 1.200 cm^3 eau distillée, 700 cm^3 ammoniaque à 22 degrés). La fiole est agitée, puis bouchée; il se fait du phosphate ammoniaco-magnésien, dont le dépôt est ordinairement complet en deux ou trois heures. On le reçoit alors sur un petit filtre en papier Munkhtell ou Schleicher, laissant par calcination un poids de cendres très petit et connu (0^{gr},002 en général). On lave avec soin avec de l'eau ammoniacale au 1/50^e, puis on sèche à 100 degrés, on brûle d'abord devant le moufle, puis au fond du moufle à haute température et on pèse le pyro-

phosphate de magnésie (p). Désignant par n le poids en grammes du métal mis en expérience, la teneur pour 100 en phosphore est exprimée par :

$$\text{Ph} = 27{,}93\,\frac{p}{n}.$$

Si le métal renferme de l'aluminium ou du chrome, il importe d'empêcher la précipitation de phosphate d'alumine ou de chrome par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque; on y réussit en ajoutant un peu d'acide tartrique ou d'acide citrique avant de neutraliser la liqueur acide. On achève ensuite le dosage de la même façon.

On peut aussi, après avoir séparé la silice et l'arsenic et concentré le phosphore dans une petite quantité de sel basique de fer, redissoudre celui-ci sur le filtre par l'acide azotique, saturer l'acide par l'ammoniaque, redissoudre par le même acide en très faible excès et déterminer la précipitation de l'acide phosphorique par le nitromolybdate en présence de l'azotate d'ammoniaque formé dans la liqueur. On achève alors comme dans le premier cas le dosage à l'état de phosphomolybdate.

Cette dernière méthode mérite la préférence, si la quantité de phosphore est très petite; la première s'applique plutôt au cas où elle est un peu notable.

Le précipité formé par l'hydrogène sulfuré dans la liqueur sulfurique contient tout l'*arsenic* (et, en même temps, tout le *cuivre*, s'il y en avait dans le métal à essayer) avec une assez grande quantité de soufre.

On peut enlever la majeure partie du soufre par le sulfure de carbone après dessiccation complète, puis traiter le résidu par l'acide azotique fumant, à l'ébullition, ou par l'eau régale, en chauffant très doucement, filtrer et précipiter l'acide arsénique par l'ammoniaque et la mixture magnésienne; le précipité est desséché lentement,

calciné avec précaution, puis pesé. On arrive mieux encore en calcinant progressivement le précipité bien desséché dans un courant lent d'oxygène, afin d'éviter toute réduction de l'arséniate (Frésénius). La teneur, pour 100, est :

$$As = 48{,}39\,\frac{p}{n}.$$

Le cuivre peut être évalué d'après l'intensité de la coloration bleue de la liqueur ammoniacale. Si la teinte est trop forte, ce qui indique une proportion notable de cuivre, on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, on précipite par l'hydrogène sulfuré et on pèse, après avoir calciné en creuset fermé avec un peu de soufre :

$$Cu = 79{,}85\,\frac{p}{n}.$$

On peut également mettre le précipité de soufre, sulfure d'arsenic et sulfure de cuivre en digestion dans le carbonate d'ammoniaque et, au bout d'une heure, filtrer et décomposer le carbonate par l'acide chlorhydrique, qui détermine un précipité jaune de sulfure d'arsenic. Celui-ci est reçu et lavé sur un filtre taré, puis séché et pesé :

$$As = 60{,}97\,\frac{p}{n}.$$

Le sulfure de cuivre, resté dans le précipité, est dissous par l'eau régale; on peut ensuite, dans la solution étendue, soit précipiter le sulfure de cuivre par l'hydrogène sulfuré et le doser comme précédemment, soit précipiter l'oxyde de cuivre à l'état d'hydrate par une lessive pure de potasse ou de soude sans excès, faire bouillir, puis filtrer, laver, calciner et peser l'oxyde CuO :

$$Cu = 78{,}85\,\frac{p}{n}.$$

Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate de bismuth.

Le dosage de l'arsenic laisse à désirer au point de vue de l'exactitude, soit qu'on le pèse sous la forme de sulfure (As^2S^3), dont la composition peut être altérée par la présence de soufre libre, de pentasulfure d'arsenic ou d'humidité, soit qu'on l'ait transformé en arséniate de magnésie, à cause des pertes par solubilité, par adhérence du précipité au vase ou par décomposition partielle pendant la calcination. La quantité d'arsenic à doser étant ordinairement très petite, les surcharges ou les pertes même faibles en valeur absolue peuvent conduire à des erreurs relatives importantes. On arrive à bien plus d'exactitude en transformant le sulfure d'arsenic précipité en arséniate de bismuth, composé insoluble dans l'acide nitrique étendu et dont le poids est près de cinq fois égal à celui de l'élément à doser.

Le précipité de sulfure, reçu et lavé sur le filtre, est traité par l'ammoniaque étendu, qui dissout aisément le sulfure d'arsenic avec peu de soufre en excès; on verse dans la liqueur une suffisante quantité de nitrate d'argent qui donne lieu à la production de sulfure d'argent, contenant la totalité du soufre, et d'arsénite ou d'arséniate d'argent, suivant que le précipité primitif contenait du trisulfure ou du pentasulfure d'arsenic.

On chauffe quelques minutes en agitant, pour rassembler le précipité de sulfure; on ajoute 1 ou 2 centimètres cubes d'eau oxygénée pure (ou du moins sans autre acide que l'acide chlorhydrique), réactif qui est sans action sur le sulfure d'argent et qui transforme très rapidement l'arsénite en arséniate d'ammoniaque.

On chauffe de nouveau vers 100 degrés jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque ait entièrement disparu; puis on acidifie la liqueur par quelques gouttes d'acide nitrique,

dont l'effet est de redissoudre aussitôt tout l'arséniate d'argent et de précipiter à l'état de chlorure d'argent tout le chlore qui peut provenir ou d'un lavage imparfait du sulfure d'arsenic, au début, ou de l'impureté de l'eau oxygénée.

On sépare sur un filtre les précipités réunis de sulfure et de chlorure d'argent et, après lavage, on verse dans la liqueur filtrée une solution azotique de sous-nitrate de bismuth, contenant de ce réactif au moins cinq ou six fois autant qu'il peut y avoir d'arsenic à doser.

On sature par l'ammoniaque et l'on fait bouillir quelques minutes, puis on laisse déposer le précipité blanc formé d'hydrate et d'arséniate de bismuth; on décante presque tout le liquide sur un petit filtre taré à l'avance, puis on redissout le précipité sur le filtre et dans la fiole par de l'eau contenant un quinzième de son volume d'acide azotique à 36 degrés B. (d = 1,33), ce degré de dilution convenant le mieux ici pour dissoudre peu à peu l'hydrate de bismuth et pour laisser l'arséniate complètement insoluble. On fait bouillir quelques minutes et on recueille sur le petit filtre taré le précipité lourd, cristallin, d'arséniate de bismuth, qu'on lave à l'eau acidulée au quinzième, puis à l'eau pure, on sèche à 100 degrés et on pèse le précipité dont la formule est :

$$As^2O^5.\ Bi^2O^3 + H^2O.$$

Il contient 21,067 d'arsenic pour 100.

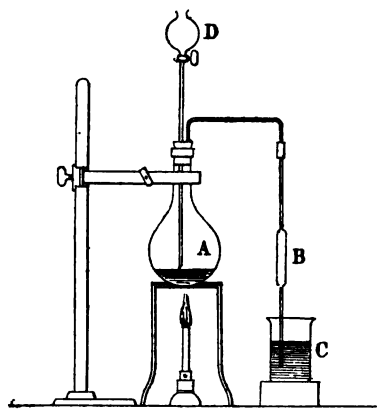
Dosage de l'arsenic seul à l'état de sulfure.

On obtient de fort bons résultats pour la recherche de l'arsenic seul en suivant la méthode donnée par Lundin (*Jern-Kontorets Annaler*, 1883) et par Blair (*The chemical analyses of iron*).

10 grammes d'acier sont attaqués dans un vase ou une

fiole par de l'acide nitrique (d = 1,20) la dissolution est versée dans une capsule de platine ou de porcelaine, additionnée de 50 centimètres cubes d'acide sulfurique et évaporée jusqu'à production de vapeurs blanches abondantes. On laisse refroidir, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau et on évapore de nouveau, de manière à chasser l'acide sulfurique en excès et à obtenir du sulfate ferrique sec, que l'on sépare de la capsule et transvase dans une fiole de 500 centimètres cubes environ de capacité.

On ajoute dans la fiole (A) 15 grammes de sulfate ferreux finement pulvérisé, puis 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On ferme le col avec un bouchon portant un tube recourbé deux fois à angle droit, à l'extrémité duquel on adapte, par un bout de caoutchouc, une pipette de 50 centimètres cubes (B); on place au-dessous un verre (C) contenant 300 centimètres cubes d'eau et on y fait plonger la pointe de la pipette de 12 millimètres.



On chauffe graduellement le liquide dans la fiole au moyen d'un bec Bunsen jusqu'à ce qu'on soit arrivé à l'ébullition, on continue à distiller jusqu'à ce que la partie supérieure de la burette soit chaude, ce qui demande une demi-heure environ. A ce moment, on écarte la flamme Bunsen et on sépare la pipette, pour chercher l'arsenic dans la solution aqueuse.

L'acide arsénique, qui se trouvait dans le composé ferrique, est réduit par l'acide chlorhydrique concentré

en présence du sulfate ferreux. Il distille du trichlorure d'arsenic $AsCl^3$, qui se condense dans l'eau avec de l'acide chlorhydrique.

On fait passer dans la solution un courant rapide d'hydrogène sulfuré; quand elle est saturée, on chasse l'hydrogène sulfuré par l'acide carbonique et, quand l'odeur est devenue très faible, on filtre. Le précipité jaune de sulfure d'arsenic est retenu dans un creuset de Gooch ou sur un filtre taré, lavé à l'eau, à l'alcool et enfin au sulfure de carbone pur, puis séché à 100 degrés et pesé. On le considère comme étant du trisulfure As^2S^3, qui contient 60,97 p. 100 d'arsenic.

MÉTHODE D'ANALYSE PAR LE CHLORE SEC.

(*Th. Schlœsing.*)

Cette méthode est fondée sur l'action du chlore gazeux et parfaitement sec sur les métalloïdes et les métaux, qu'il transforme en chlorures, à l'exception du carbone et des silicates terreux ou alcalino-terreux. (Réaction précédemment utilisée par Wœhler pour le dosage du carbone et qui a été plus tard également employée pour la recherche du laitier renfermé dans le métal.)

Plusieurs de ces chlorures, ceux de silicium, de soufre, de phosphore, d'arsenic, sont très volatils et peuvent être complètement distillés à une température modérée; ceux de fer et de manganèse le sont moins, mais ne pourraient être séparés nettement par distillation de ceux des métalloïdes, d'autant plus que le chlorure de fer et celui de phosphore s'unissent en une combinaison moins volatile que chacun des chlorures simples.

Schlœsing a donné le moyen d'échapper à cette difficulté en faisant intervenir le chlorure de potassium bien sec, chauffé vers 300 à 400°, qui s'empare du perchlo-

rure de fer et le retient entièrement en formant un chlorure double beaucoup moins volatil. Il agit de même à l'égard du chlorure d'aluminium. Les chlorures de phosphore, d'arsenic, de soufre, de silicium se dégagent en totalité, entraînés par le courant de chlore sec et peuvent être recueillis et dosés dans des conditions beaucoup plus favorables que lorsqu'ils étaient en présence de la masse de chlorures métalliques.

Le chlore est préparé dans un grand flacon (A) rempli aux trois quarts de bioxyde de manganèse et communiquant avec un autre flacon (B) rempli d'acide chlorhydrique (pl. XI, *fig.* 3), le chauffage se fait doucement au moyen d'un bain-marie disposé sur un brûleur. Le gaz, qu'on arrête ou modère à volonté à l'aide d'un robinet (*r*), passe dans un tube en U contenant des fragments de bioxyde de manganèse, pour retenir l'acide chlorhydrique entraîné, puis dans un flacon laveur (*o*) à acide sulfurique, un tube à ponce sulfurique (*p*) et un tube à chlorure de calcium (*q*), où il se dépouille des dernières traces d'humidité et d'acide sulfurique, avant d'entrer dans le tube où il doit réagir sur la fonte ou l'acier.

Le tube à réaction est un tube en verre vert, de 7 millimètres de diamètre, qui a été préparé de la façon suivante : une première partie (*a*) longue de 30 centimètres est horizontale et disposée sur une grille à gaz ; puis vient une partie inclinée, étirée à la lampe, de 15 centimètres de longueur, descendant à une autre partie horizontale (*b*), longue de 10 centimètres environ, et de même diamètre que la première. Cette dernière partie est étirée à son extrémité, mais vers le haut, en sens inverse de la précédente ; elle se relie par un caoutchouc non vulcanisé avec la partie inférieure, également étirée, d'un tube vertical (*c*) rempli de fragments de porcelaine, à la suite duquel est un petit flacon à eau (*d*), servant de témoin pour le passage régulier du chlore. En versant un filet

d'eau pure à l'extrémité supérieure du tube (*c*), on humecte les parois et les fragments de porcelaine et on introduit quelques centimètres cubes d'eau dans la portion horizontale inférieure (*b*) du tube de verre.

Au fond de la portion horizontale supérieure (*a*) est placé un tampon d'amiante et, par-dessus, une colonne de chlorure de potassium grossièrement pilé et séché; il faut environ 10 grammes de chlorure de potassium pour 1 gramme de fer; par-dessus, on a placé un second tampon d'amiante. Le tube est fermé par un bouchon de liège, qui traverse un bout du tube destiné à amener le courant gazeux.

Il est essentiel de ne laisser dans les premières parties du tube aucune trace d'humidité, qui décomposerait les chlorures volatils, jusqu'à la portion où l'on a introduit de l'eau. Pour cela, on fait passer un courant d'acide carbonique à travers les appareils desséchants et le tube de verre; on chauffe vers 150 ou 200 degrés la portion (*a*) du tube dans toute sa longueur pendant une dizaine de minutes, puis ou raccorde les tubes desséchants au flacon à dégagement de chlore, d'où tout l'air a été expulsé à l'avance (on vérifie que le gaz est complètement absorbé par la potasse).

On fait alors passer lentement le courant de chlore sec dans le tube parfaitement sec et on chauffe ensuite peu à peu la nacelle, où l'on voit se produire une vapeur d'un rouge foncé, qui se condense à peu de distance et se fixe sur le chlorure de potassium. Celui-ci se trouve porté à une température suffisante pour faire fondre le chlorure double de potassium et de fer, mais seulement dans la partie la plus voisine de la nacelle. On peut suivre facilement des yeux les progrès de la réaction, le chlorure de fer ne colorant que les premières portions du sel blanc, où il est arrêté très nettement.

Vers la fin, on chauffe un peu plus fortement, afin de

distiller tout le chlorure de phosphore, qui a pu se condenser sous forme de croûtes blanches vers l'extrémité la moins chaude de la branche (*a*); mais on évite d'aller jusqu'au rouge sombre, car il pourrait y avoir réaction mutuelle du chlorure de phosphore et du verre du tube avec formation d'acide phosphorique et de chlorure de silicium.

On chauffe aussi, mais seulement avec une lampe à alcool, la partie étirée du tube, afin de faire passer dans la seconde branche horizontale (*b*) la totalité des chlorures volatils de métalloïdes : $PhCl^5$, $AsCl^5$, SCl^4 et $SiCl^4$.

Au contact de l'eau, ils sont aussitôt transformés en acide chlorhydrique et composés oxygénés : Ph^2O^5, As^2O^5, SO^3 et SiO^2.

L'opération étant terminée, on coupe le tube dans la partie étirée et on fait écouler le liquide de la branche (*b*) dans une capsule de porcelaine; on lave très bien à l'eau distillée non seulement la branche (*b*), mais aussi le tube (*c*), où les fragments de porcelaine humide ont pu compléter la décomposition des chlorures, et on réunit toutes les eaux de lavage dans la capsule (*).

On ajoute à la solution de l'acide azotique; on évapore doucement pour chasser l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que les vapeurs condensées sur une petite lame de verre au-dessus de la capsule ne se troublent plus par l'addition d'une goutte d'azotate d'argent.

On verse alors dans la capsule un peu d'azotate d'argent et on achève l'évaporation à sec.

On calcine légèrement, de manière à fondre seulement le nitrate d'argent; il se forme, en même temps que de la silice insoluble, du sulfate, du phosphate et de l'arsé-

(*) Si l'on voulait doser aussi le silicium dans cette opération, comme il peut rester de la silice adhérente aux parois, on les laverait avec une solution de soude pure, qu'on réunirait au reste du liquide.

niate d'argent bien neutres; en reprenant par l'eau chaude, on ne dissout que le nitrate et le sulfate d'argent et dans la liqueur on peut, après précipitation de l'argent par l'acide chlorhydrique, doser le *soufre* à l'état de sulfate de baryte.

Le résidu insoluble contient : silice, phosphate et arséniate d'argent ; on pèse et, en traitant par l'acide azotitique étendu, on dissout le phosphate et l'arséniate ; calcinant et pesant de nouveau le résidu de silice, on détermine par différence le poids des deux sels d'argent. Leur coloration a, d'ailleurs, fait connaître s'il n'y avait que du phosphate, de coloration jaunâtre clair, ou en même temps de l'arséniate, colorant le résidu en rouge brunâtre.

S'il n'y a que du phosphate, comme cela arrive le plus fréquemment, le dosage du *phosphore* s'obtient en multipliant la différence de poids trouvée par le coefficient :

$$\frac{Ph}{Ph\,O^4Ag^3} = 0{,}0740.$$

S'il y a de l'*arsenic*, en même temps que du phosphore, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique et on pèse le chlorure d'argent, ce qui permet, avec la pesée précédente, de calculer l'acide phosphorique et l'acide arsénique. On peut d'ailleurs doser directement l'acide phosphorique en éliminant l'arsenic à l'état de sulfure par l'ammoniaque, le sulfhydrate et l'acide chlorhydrique et précipitant ensuite par la mixture magnésienne. L'arsenic, que l'on pourrait aussi doser directement, se calcule aisément par différence.

Cette méthode permet donc de doser le soufre, le phosphore, l'arsenic et même le silicium parmi les éléments volatilisés et entraînés par le courant du chlore ; d'autre part, en examinant le résidu et lavant pour enlever les chlorures solubles, on trouve comme résidu le carbone

de la fonte ou de l'acier et, avec lui, le laitier ou la scorie renfermée dans le métal. On peut donc ainsi arriver à les doser avec quelque approximation. Le défaut que l'on peut reprocher à la méthode, c'est de n'admettre pour la prise d'essai qu'un faible poids de matière, 1 gramme de métal par exemple, ce qui est trop peu pour les dosages à effectuer, lorsque les éléments combinés au fer ne s'y trouvent qu'en très faibles proportions.

DOSAGE DU SOUFRE.

Méthodes pondérales.

Les méthodes que l'on emploie pour le dosage du soufre, procèdent : soit par oxydation directe et dissolution simultanée du soufre et du fer (I), — soit par dissolution du métal seul et mise en liberté du soufre ou du sulfure demeuré insoluble (II), — soit par dégagement du soufre à l'état de combinaison volatile (III).

I. — Lorsqu'on attaque directement le métal par un réactif oxydant, tel que l'eau régale, l'acide chlorhydrique avec brome ou chlorate de potasse, etc., et que l'on précipite ensuite par le chlorure de baryum l'acide sulfurique formé, on n'obtient qu'un résultat approximatif. La précipitation du sulfate de baryte n'est pas bien complète en présence d'une très grande quantité de sels de fer, malgré la précaution, qu'il ne faut toujours pas négliger, de chasser par évaporation la plus grande partie des acides, d'étendre de beaucoup d'eau et de faire bouillir longtemps avec le chlorure de baryum. D'autre part, le précipité est toujours coloré par de l'oxyde de fer, que l'on ne parvient pas à enlever sans une opération spéciale ; il peut aussi y avoir surcharge, par suite de l'attaque des parois de la fiole, qui peuvent céder un peu de

silice et d'acide sulfurique augmentant le poids du précipité. Il y a, sans doute, compensation partielle entre ces erreurs de sens contraire ; mais on n'est pas sûr du degré d'approximation.

Employé encore quelquefois à cause de son apparente simplicité, ce procédé ne nous semble pas devoir être recommandé pour des analyses très exactes.

II. — La dissolution du fer peut s'obtenir, sans oxydation, ni dissolution du soufre, par un procédé semblable à celui qui sert pour la mise en liberté du carbone total. On opère sur 5 ou 10 grammes de métal.

On emploie commodément le chlorure double de cuivre et de potassium ou de sodium dans les conditions déjà indiquées (p. 24).

L'emploi du perchlorure de fer peut aussi réussir (Gintl), en prenant de ce sel une quantité vingt fois égale au poids du métal et formant une dissolution presque neutre ; mais l'opération est beaucoup plus lente. La méthode est d'ailleurs en défaut, si le métal contient du cuivre.

La masse de fer se dissout, tandis que le sulfure et le phosphure de fer restent insolubles avec le carbone et une partie de la silice. On reçoit ce résidu sur un petit filtre ; on lave à l'eau chaude, on sèche à température très douce, on sépare du filtre, qu'on nettoie bien avant de le brûler ; on réunit les cendres et le résidu séparé pour les mêler à un poids égal de nitre et cinq fois autant de carbonate de soude. On fait fondre dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, on dissout dans l'eau, on filtre pour séparer l'oxyde de fer et les autres substances insolubles, on acidifie par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec pour séparer la silice, on humecte d'acide chlorhydrique, on redissout par l'eau chaude et on précipite par le chlorure de baryum en chauffant quelque temps à l'ébullition. On a ainsi le

dosage du soufre à l'état de sulfate de baryte :

$$S = 13{,}74\,\frac{p}{n}.$$

III. — La volatilisation du soufre sans entraînement de fer s'obtient le plus souvent par l'emploi des acides non oxydants, qui le dégagent à l'état d'hydrogène sulfuré (A); elle peut être réalisée sous la même forme par l'emploi de l'hydrogène et de l'acide carbonique au rouge (procédé Rollet) (B). On peut aussi l'obtenir au moyen de chlore gazeux, à la condition de retenir le chlorure de fer volatilisé par du chlorure de potassium (méthode Schlœsing) (C).

A. — L'emploi des acides non oxydants offre une grande simplicité, car il est facile de retenir l'hydrogène sulfuré par des réactifs appropriés. Malheureusement, on croit avoir constaté qu'il reste quelquefois un peu de soufre dans le résidu de l'attaque (Docteur Möller, *Stahl und Eisen*, 1866, II, p. 581), en sorte qu'il faut une seconde opération pour compléter les dosages rigoureux.

Cette opération complémentaire s'exécute, soit par voie humide en traitant le résidu par l'eau régale et le chlorure de baryum (I), soit par voie sèche en fondant avec du carbonate de soude et du nitre et achevant comme dans le cas précédent (II).

Pour faire l'attaque du métal, Boussingault a recommandé l'emploi d'acide sulfurique étendu de cinq fois son volume d'eau et d'une solution légèrement acide d'azotate d'argent pour retenir l'hydrogène sulfuré dégagé. On a fait à ce procédé différentes objections qui paraissent bien fondées (*Soc. de l'industrie minérale*, 1879 et 1884).

Il peut y avoir erreur : 1° par suite d'une décomposition partielle de l'acide sulfurique, s'il est trop concentré ; 2° par attaque incomplète du métal sulfuré ; 3° par

production d'acétylénure d'argent, s'ajoutant au sulfure précipité.

Il est préférable d'employer l'acide chlorhydrique et de recevoir les gaz dégagés, soit dans une solution ammoniacale de sulfate ou de nitrate de cadmium (Dewey, Marrel), de manière à former du sulfure qu'on pèse sur filtre taré après dessiccation à 100 degrés :

$$S = 22{,}22\,\frac{p}{n};$$

soit dans une solution ammoniacale de cuivre (Rivot) ou une dissolution d'acétate de plomb dans la potasse (Frésénius), le sulfure obtenu ne devant pas être pesé, mais transformé lui-même par voie humide ou par voie sèche avec le résidu insoluble de l'attaque en sulfate de baryte, afin d'éviter les incertitudes sur la composition du précipité :

$$S = 13{,}74\,\frac{p}{n}.$$

On peut aussi faire passer les gaz dégagés dans une solution oxydante, afin de transformer directement l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique. A cet effet, on emploie soit une dissolution de permanganate de potasse (Drown), soit de l'acide chlorhydrique bromé (Johnston), soit de l'eau oxygénée (Classen et Bauer).

Les dispositifs suivants, imités de ceux dont on se sert dans les usines de Saint-Jacques (Montluçon), de Longwy et de Dudelange (Meurthe-et-Moselle), sont d'un usage commode. Dans le ballon, où se fait l'attaque, s'ouvrent : un tube latéral (*a*) amenant le courant d'acide carbonique ou d'hydrogène pur, qu'on arrête à volonté au moyen d'une pince, un tube à boule et à robinet (*b*) pour introduction de l'acide chlorhydrique et le tube de dégagement (*c*) qui aboutit au tube absorbant. Celui-ci est constitué par une série de boules formant colonne inclinée et communiquant avec une boule de plus grand volume,

qu'on remplit d'acide chlorhydrique étendu, auquel on a ajouté une suffisante quantité de brome (Pl. XI, *fig.* 4). Ou bien il comprend une boule, pour retenir l'acide chlorhydrique entraîné, et deux tubes de Péligot avec bouchons en verre creux, contenant : ou bien 100 centimètres cubes d'une solution de permanganate de potasse à 40 ou 50 grammes de sel par litre, avec un peu de soude pure; ou bien 50 centimètres cubes d'eau oxygénée à 4 volumes d'oxygène actif mêlés avec 50 centimètres cubes d'ammoniaque à 2 1/2 p. 100 (Pl. XI, *fig.* 5), afin de faciliter l'absorption et la transformation de l'hydrogène sulfuré. Il est bien entendu que l'on doit s'être assuré à l'avance que ces réactifs ne contiennent aucune trace de soufre. Il faut aussi, pour relier les tubes entre eux, se servir de caoutchouc naturel ou désulfuré, pour ne pas s'exposer à une cause d'erreur, ou, mieux encore, employer un appareil de verre, dont les pièces s'assemblent sans aucun tube de caoutchouc comme celui de l'Académie des mines de Berlin (Wedding, p. 697).

Après avoir introduit les 5 ou 10 grammes de métal en copeaux ou en grains dans le ballon, ajouté 100 centimètres cubes d'eau et versé dans le réservoir à robinet 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on chasse l'air par l'acide carbonique en ouvrant la pince et enlevant le tube à boules; puis on replace celui-ci, on referme la pince et on fait écouler l'acide par portions, en opérant à froid et attendant, chaque fois, que le dégagement de gaz se soit presque arrêté; on complète l'attaque en chauffant doucement et, à la fin, en faisant bouillir le liquide. On termine en amenant de nouveau le courant d'acide carbonique pour balayer l'appareil et faire passer les dernières traces d'hydrogène sulfuré dans le réactif oxydant.

Le liquide du tube à boules, réuni à l'eau de lavage, est chauffé à 100°, de manière à parfaire sûrement l'opé-

ration, il est acidifié par l'acide chlorhydrique dans le cas du permanganate ou de l'eau oxygénée, puis additionné de chlorure de baryum. Après ébullition prolongée, on recueille, calcine et pèse le sulfate de baryte :

$$S = 13{,}74\,\frac{p}{n}.$$

On peut remarquer que, dans toutes ces opérations, où le métal est dissous par l'acide chlorhydrique à chaud et dans un courant d'acide carbonique, le résidu peut servir à doser le graphite; car celui-ci a été isolé des autres variétés du carbone dans de très bonnes conditions.

B. — Le procédé Rollet-Osmond, employé dans quelques laboratoires, notamment dans celui du Creusot, est fondé sur la transformation totale du soufre combiné au fer en hydrogène sulfuré par l'action d'un mélange gazeux d'hydrogène (3/4) et d'acide carbonique (1/4) sur le métal porté au rouge vif dans un tube de porcelaine.

L'hydrogène est préparé au moyen de zinc assez pur et d'acide sulfurique étendu ; il se purifie en passant dans trois flacons laveurs remplis de solution acide d'azotate d'argent (25 grammes d'argent, 60 centimètres cubes d'acide azotique, eau jusqu'à 1 litre) et dans un quatrième flacon avec de l'eau pure destinée à retenir les gaz ou gouttelettes acides provenant des autres flacons. On peut aussi remplacer les deux premiers flacons par des tubes de Péligot (tubes en U avec boules) contenant l'un de la potasse et l'autre du permanganate.

L'acide carbonique est fourni par un appareil, où l'on fait agir de l'acide chlorhydrique étendu sur du carbonate de chaux exempt de sulfures autant que possible; néanmoins, par précaution, on fait arriver le gaz dans le fond du troisième flacon, afin de le dépouiller de toute trace de soufre par l'azotate d'argent.

Le mélange des deux gaz est conduit par des tubes en

verre et des bouts de tube de caoutchouc non sulfuré à un tube de porcelaine de 25 millimètres environ de diamètre intérieur, dans lequel on a étalé le métal à l'état de poudre ou de copeaux, en se servant d'une longue cuiller en fer, en forme de nacelle, qu'on fait tourner sur son axe ; le tube est fermé à ses deux extrémités par deux bouchons de caoutchouc désulfurés, traversés par des tubes de verre.

Le four qui enveloppe le tube de porcelaine est constitué par deux briques taillées, frettées par deux lames de fer et portées par deux supports en cuivre ; il est chauffé au moyen d'un chalumeau Schlœsing, en éventail, à gaz d'éclairage et vent soufflé.

Les gaz qui sortent du tube, entraînant l'hydrogène sulfuré formé, arrivent dans une série de boules disposées de telle sorte que le dôme de chacune d'elles est relié au fond de la suivante ; un bouchon de caoutchouc ferme bien hermétiquement le col de chacune d'elles (Pl. XI, *fig.* 6). Dans chaque boule on a versé une même quantité connue d'une solution titrée d'azotate d'argent. L'hydrogène sulfuré est totalement absorbé par la première boule, tant que celle-ci renferme la moindre quantité d'argent dissous ; dès que tout l'argent est précipité, l'hydrogène sulfuré commence à parvenir à la boule suivante et à en colorer le liquide, tandis que le sulfure d'argent de la première s'agrège presque aussitôt. Il en est de même entre la deuxième et la troisième, ainsi de suite. Il suffit donc, lorsque l'opération est terminée, de compter le nombre de boules qui contiennent un précipité pour connaître le nombre de dix-millièmes de soufre. La coloration de la dernière boule, où le précipité ne s'est pas déposé, peut être prise comme correspondant à un demi-dix-millième ou 0,005 p. 100. L'approximation dépend de la quantité d'argent que renferme une boule, l'erreur étant évidemment toujours moindre que la moitié de

cette quantité. On peut rendre l'estimation plus précise encore, en ajoutant après coup, dans la dernière boule dont le liquide s'est coloré, une goutte d'acide chlorhydrique et appréciant à la vue le précipité qui se forme.

La solution titrée d'argent se prépare en dissolvant $2^{gr},250$ d'argent fin, obtenu par réduction du chlorure, dans 12 centimètres cubes d'acide azotique à 36° B. et ajoutant de l'eau jusqu'à 1 litre. Chaque centimètre cube de cette dissolution correspond à $0^{mg},33$ de soufre ou, par conséquent, à 0,033 p. 100 sur une prise d'essai de 1 gramme. On en verse dans chaque boule exactement 3 centimètres cubes, au moyen d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube; chaque boule doit donc retenir exactement 1 milligramme de soufre ou 0,10 p. 100.

Le dosage est ainsi obtenu du premier coup à moins de 0,05 p. 100 près.

Si l'on veut avoir une approximation plus grande, on pourra recommencer l'expérience en employant le nombre de boules à 0,10 p. 100 indiqué pour le premier essai et plaçant au delà quelques boules à 0,05 ou 0,02 p. 100; celles-ci permettront de faire le dosage à 0,01 p. 100, c'est-à-dire à un dix-millième près.

Dans quelques laboratoires on fait jusqu'à six essais à la fois, en disposant autant de tubes dans un four chauffé avec un chalumeau Schlœsing et un égal nombre d'appareils à boules de nitrate d'argent. On peut faire, presque sans interruption, plusieurs expériences avec un même tube; pour cela, aussitôt la première expérience terminée, on ouvre le tube et on enlève, avec la cuiller demi-cylindrique, le résidu aggloméré; on renouvelle la série des boules réactifs, puis on verse avec la cuiller une nouvelle prise d'essai et on ferme immédiatement le tube, en rendant le courant de gaz, pour n'avoir pas de perte d'hydrogène sulfuré.

Cette méthode donne de fort bons résultats ; il ne faudrait pas la modifier, comme on l'a fait quelquefois, en attaquant le métal par l'acide chlorhydrique à froid et en faisant passer les gaz dégagés, avec un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique, dans un tube chauffé au rouge ; car on n'éviterait pas ainsi la perte due à un dégagement incomplet du soufre à l'état d'hydrogène sulfuré.

C. — Nous ne ferons que rappeler ici la méthode d'attaque du métal par un courant de chlore bien sec, que nous avons décrite précédemment sous le nom de méthode Schlœsing ; la volatilisation du soufre sous la forme de chlorure et sa condensation par l'eau sous celle d'acide sulfurique sont complètes. Le chlorure de fer ayant été retenu par la colonne de chlorure de potassium, le dosage du soufre à l'état de sulfate de baryte peut être fait exactement.

L'opération serait trop longue et trop délicate, si elle ne devait avoir pour résultat que le dosage du soufre ; mais elle conduit en même temps à la détermination de divers éléments, notamment le phosphore, l'arsenic et le laitier. Aussi mériterait-elle d'être pratiquée plus souvent qu'elle ne l'est, en effet, si l'on ne préférait exécuter pour chaque élément une opération spéciale sur un poids de métal approprié au dosage que l'on a en vue.

Procédés colorimétriques et volumétriques.

Aux méthodes fondées sur le dégagement du soufre sous la forme d'hydrogène sulfuré par l'action des acides non oxydants se rattachent plusieurs procédés colorimétriques ou volumétriques.

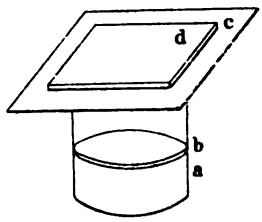
I. — Eggertz a depuis longtemps fait connaître une méthode d'évaluation approximative fondée sur les colo-

rations jaunes ou brunes, plus ou moins marquées, que produisent des traces plus ou moins sensibles d'hydrogène sulfuré sur une petite feuille formée d'un alliage bien homogène de trois quarts d'argent et un quart de cuivre. Cette feuille blanche a 15 millimètres de long, 6 millimètres de large, 1 millimètre d'épaisseur ; elle est parfaitement nettoyée avant l'expérience et suspendue dans une fiole cylindrique de 120 millimètres de haut et 123 millimètres de large, à quelques centimètres au-dessous du bouchon. On emploie $0^{gr},10$ de métal en morceaux très fins et on traite par $1^{cm^3},5$ d'acide sulfurique ($d = 1,23$), formé par le mélange de 27 centimètres cubes d'acide anglais et de 100 centimètres cubes d'eau. On opère à la température ordinaire, on remue tout doucement la fiole et, après 15 minutes, on observe la teinte prise par la lame d'argent : une teinte jaune plus claire que celle du laiton correspond à 0,01 p. 100 de soufre ; une teinte jaune de laiton à 0,02 p. 100 ; une teinte jaune d'or à 0,03 ; une teinte brun de tombac à 0,04 ; la même, avec une légère nuance bleue, à 0,05 ; avec nuance bleue plus marquée, à 0,06 ; avec autant de bleu que de brun, à 0,08 ; une teinte bleu sombre avec nuance de brun correspond à 0,10 p. 100 ; avec trace de brun, à 0,15 ; sans brun, à 0,20 ; une coloration d'un bleu gris indique plus de 0,20 p. 100 de soufre. Les proportions les plus faibles, de 0,01 à 0,04 p. 100 de soufre, sont les mieux caractérisées par ce moyen ; les autres sont peu distinctes.

L'opération faite à froid a l'inconvénient de ne pas dégager tout le soufre à l'état d'acide sulfhydrique ; les erreurs sont parfois importantes, surtout lorsque la teneur en soufre est un peu élevée.

II. — Ce procédé colorimétrique a été modifié par différents chimistes. A l'usine Saint-Jacques (Montluçon),

on est fort satisfait du mode opératoire suivant : 1 gramme de limaille est traité par 30 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu à 15 p. 100 dans un vase cylindrique de Bohême. Le liquide *a* est immédiatement recouvert d'une mince couche de benzine *b* (5 centimètres cubes), destinée à empêcher toute projection, et l'on place aussitôt sur le vase un carré de papier préparé à l'acétate de plomb *c*, qu'on maintient en posant dessus une plaque de verre *d*. Les papiers doivent, comme de juste, avoir été préparés toujours de la même façon, pour que les teintes soient bien comparables.



Lorsque l'attaque est terminée à la température ordinaire, le papier à l'acétate de plomb n'est resté blanc, que si le métal ne contient pas de soufre; sinon, il s'est formé un disque coloré, toujours de même grandeur, dont la teinte doit être comparée à celle d'autres disques semblables, obtenus avec des aciers-types dont on connaît la teneur en soufre. On a formé avec ces disques, préparés en double ou en triple pour chaque type, des échelles de teintes. Les différences sont, comme dans le procédé précédent, beaucoup plus distinctes pour les teneurs faibles que pour les teneurs élevées. Les disques correspondant à des teneurs très faibles s'obtiennent en employant, au lieu de 1 gramme, une fraction de gramme de métal type et complétant le gramme avec du fer parfaitement exempt de soufre, dont la limaille est mêlée à celle du premier, de façon que l'attaque par l'acide sulfurique se fasse toujours sensiblement de la même façon.

A la condition d'être mis en œuvre toujours par le même opérateur, ce procédé donne des résultats assez approchés et il a le grand avantage de ne demander que

vingt ou trente minutes; mais les erreurs ne sont pas négligeables, surtout avec des teneurs un peu élevées.

III. — Wiborgh, professeur à l'École des mines de Stockholm (*Jern Contorets Annaler*, 1886; *Stahl und Eisen*, 1886), se fondant également sur un phénomène de coloration graduelle par des quantités croissantes d'hydrogène sulfuré, a rendu l'évaluation plus précise en opérant à chaud dans un appareil spécial et faisant agir les gaz dégagés sur une toile imprégnée d'un sel de cadmium; celui-ci prend, en se sulfurant, des teintes variant du jaune clair à l'orange foncé, d'une comparaison assez facile.

L'appareil se compose d'un petit ballon fermé par un bouchon de caoutchouc désulfuré, à deux trous : l'un porte un tube à entonnoir avec pince pour l'introduction de l'acide; l'autre un cylindre de verre de 58 millimètres de diamètre, avec rétrécissement à la base et rebord très saillant à la partie supérieure; sur ce rebord doivent se fixer deux rondelles en caoutchouc surmontées d'une rondelle en bois; entre les rondelles de caoutchouc est tendue une feuille de la toile au cadmium (Pl. XI, *fig.* 7). Cette toile-réactif se prépare en découpant dans de la toile de coton blanche des disques de 8 centimètres environ de diamètre, qu'on fait tremper dans une solution de 5 grammes d'acétate de cadmium cristallisé dans 100 centimètres cubes d'eau et qu'on fait sécher ensuite sur un linge blanc. On conserve ces ronds de toile dans une boîte, à l'abri de la lumière et de l'humidité, qui les altéreraient.

Pour une opération, l'appareil ayant été bien nettoyé, on verse 150 centimètres cubes d'eau distillée, qui remplissent à moitié le ballon, et l'on chauffe sur un petit bain de sable jusqu'à une ébullition faible, qu'on entretient trois ou quatre minutes, afin de chasser complètement l'air dissous dans l'eau.

Le métal doit être en poudre ou en copeaux très fins ; la prise d'essai est, en général, de $0^{gr},40$; elle pourrait être plus grande ou plus petite pour des teneurs en soufre très faibles ou assez élevées. Le métal est placé dans un petit tube de verre suspendu par un fil de platine, que l'on introduit dans l'eau en le fixant à l'aide du bouchon de caoutchouc. On pose sur l'entonnoir les deux rondelles de caoutchouc, comprenant entre elles le disque de toile, puis la rondelle de bois, qu'on assujettit fortement au moyen de deux pinces métalliques pressant d'une part sur la rondelle, de l'autre sous le rebord en saillie du cylindre de verre. Puis on continue l'ébullition très douce et toujours égale pendant une dizaine de minutes, de manière à échauffer le cylindre et à bien humecter la toile. On a, pendant ce temps, versé dans le petit entonnoir 10 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu d'eau (1 : 3) ; on desserre légèrement la pince, pour faire couler l'acide dans l'eau par petites quantités à la fois. L'hydrogène dégagé traverse la toile imprégnée de sel de cadmium et les traces d'hydrogène sulfuré colorent en jaune la face inférieure de cette toile. On laisse l'ébullition se prolonger encore quelques minutes après que le métal a été dissous, pour expulser tout le gaz, puis on défait les pinces et on retire le disque de toile, qu'on sèche sur un papier-filtre et qu'on compare à l'échelle des teintes. Cette échelle se prépare en opérant de la même façon sur différentes quantités d'un fer, dont la teneur en soufre a été déterminée exactement.

Il importe que l'ébullition soit toujours très douce et constamment soutenue, pour que, d'une part, le disque de toile ne soit pas déformé par la pression de la vapeur ou gondolé par des gouttes d'eau et que la coloration se fasse d'une manière uniforme, et pour éviter, d'autre part, la rentrée de l'air dans l'appareil.

L'essai dure une demi-heure ou trois quarts d'heure.

Les résultats sont bons; le procédé a seulement l'inconvénient d'exiger un appareil spécial et des toiles préparées à l'avance, d'une façon uniforme, pour être comparées à l'échelle des teintes; il faut d'ailleurs que cette échelle soit conservée dans une boîte bien fermée, à l'abri de la lumière, de l'humidité et surtout des gaz du laboratoire.

Remarque. — La rapidité de ces essais colorimétriques en facilite beaucoup l'usage; mais il ne faut pas perdre de vue qu'ils ne sont exacts, comme tous les essais de ce genre, qu'à la condition d'être pratiqués de la même façon, par la même personne, avec une échelle des teintes bien établie. Ils ne tiennent d'ailleurs aucun compte de la petite quantité de soufre, qui peut n'être pas dégagée à l'état d'hydrogène sulfuré.

IV. — Au laboratoire de Pittsburg, on se sert d'un procédé volumétrique fondé, comme le précédent, sur la formation de sulfure de cadmium, mais se terminant par un dosage au moyen d'une liqueur titrée d'iode.

4 grammes de métal sont introduits dans une fiole de trois quarts de litre portant un tube à entonnoir, dont l'extrémité recourbée descend au fond de la fiole, et un tube à dégagement, qui plonge dans une solution ammoniacale de nitrate de cadmium. On verse par l'entonnoir 15 centimètres cubes d'eau environ, puis 45 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On laisse le dégagement de gaz se faire à froid, en agitant un peu quand il s'arrête; on ajoute alors 5 centimètres cubes d'ammoniaque dans la solution de cadmium et on chauffe doucement, sur un plateau, la fiole contenant l'acide; s'il faut chauffer longtemps pour achever de dissoudre les morceaux de métal, on remet un peu d'ammoniaque dans la solution; on termine en portant à l'ébullition, puis soulevant la fiole et lavant le tube de dégagement.

On recueille sur un filtre le sulfure de cadmium produit, on lave, puis on ouvre le filtre et on le met dans un vase avec 200 centimètres cubes d'eau pure, quelques gouttes de solution d'amidon et 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ($d = 1{,}20$). On agite avec une baguette de verre et on fait couler d'une burette graduée une solution d'iode décinormale ou bien une solution titrée par comparaison au moyen d'un acier contenant une quantité connue de soufre. On s'arrête lorsqu'apparaît la coloration bleue de l'iodure d'amidon et on retranche un dixième de centimètre cube à la mesure du volume de la solution employée.

La solution de nitrate de cadmium s'obtient ainsi : dissoudre 150 grammes de sel dans 1.000 centimètres cubes d'eau, ajouter 1.100 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée; on a ainsi la liqueur à conserver en magasin. De cette liqueur on prend 700 centimètres cubes, qu'on mêle avec 1.200 centimètres cubes d'ammoniaque, et de ce mélange on prend 15 centimètres cubes, qu'on dilue avec 200 centimètres cubes d'eau pour chaque détermination.

DOSAGE DU MANGANÈSE.

Il convient d'opérer différemment suivant que l'on a affaire à un métal riche en manganèse, tel que les ferromanganèses et les fontes-spiegel, à un métal moins riche, comme beaucoup de fontes, ou à un métal comme les aciers et les fers, qui ne renferment que quelques millièmes de manganèse.

I. — Métal riche en manganèse.

(*Ferromanganèse, spiegel, silico-spiegel, fontes manganésées.*)

A. — *Méthode pondérale par les acétates et le brome.*

On prend 1 gramme de métal en petits fragments; on en fait l'attaque dans une capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir en verre, par 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 15 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1{,}33$). La capsule est chauffée à 100 degrés dans une étuve ou sur un bain-marie; on évapore à sec et on laisse à 100 degrés pendant trois ou quatre heures après la dessiccation. On reprend ensuite par 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, on chauffe doucement, on ajoute un peu d'eau et, après avoir porté à l'ébullition pour bien redissoudre les oxydes métalliques, on filtre et on lave la silice restée insoluble avec du carbone.

On neutralise les acides par une solution de carbonate de soude, jusqu'à ce que la liqueur soit colorée en rouge très foncé ou même jusqu'à ce qu'il se forme un faible précipité que l'agitation ne fait plus disparaître; dans ce cas, on le redissout par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, ajoutées avec beaucoup de précaution, en ne versant que deux gouttes à la fois, agitant vivement et attendant deux ou trois minutes pour constater si la dissolution est complète. La liqueur étant presque opaque, il convient de placer la fiole sur un papier blanc pour faire cette observation, afin de ne pas s'exposer à mettre d'acide chlorhydrique en excès. On ajoute alors 2 grammes d'acétate de soude, en dissolution dans quelques centimètres cubes d'eau, et on chauffe rapidement jusqu'à l'ébullition, qu'on entretient environ dix minutes. On filtre et on lave avec de l'eau chaude le précipité volu-

mineux, qui comprend tout l'oxyde de fer à l'état d'hydrate, d'acétate et de phosphate, s'il y a du phosphore dans l'acier, avec une quantité petite, mais non pas négligeable, de manganèse. Pour éviter une perte sensible, il est nécessaire de redissoudre le précipité encore humide par le moins possible d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau chaude et de recommencer la précipitation dans des conditions semblables. Le précipité lavé ne retient plus que des traces de manganèse.

On réunit les liqueurs filtrées, on y ajoute 10 grammes d'acétate de soude et quelques gouttes d'acide acétique. Si l'on y suppose la présence du *nickel* et du *cobalt*, on les soumet pendant un quart d'heure à un courant d'hydrogène sulfuré, à la température de l'ébullition; le nickel, le cobalt et la portion de cuivre restée en solution, se précipitent alors. On élimine par filtration les sulfures noirs ainsi formés, on porte la liqueur à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré et, après refroidissement, on y ajoute un peu de brome, de manière à ce qu'il en reste, après agitation, quelques gouttes non dissoutes au fond de la fiole, puis on neutralise par l'ammoniaque; au bout d'un quart d'heure on répète l'addition de brome et celle d'ammoniaque, afin d'obtenir une précipitation plus rapide et complète, puis on chauffe quelques minutes à l'ébullition. Le bioxyde de manganèse hydraté forme un dépôt noir qu'on reçoit sur un filtre en papier Schleicher; on lave, sèche, calcine au rouge et pèse l'oxyde salin Mn^3O^4.

La teneur, pour 100, en manganèse est :

$$Mn = 72{,}0\,\frac{p}{n}.$$

Il est d'ailleurs préférable de ne peser qu'après transformation en protoxyde MnO ou en protosulfure MnS.

On arrive au premier par calcination dans un courant

d'hydrogène sec et on calcule alors la proportion de métal par la formule :

$$Mn = 77{,}5\,\frac{p}{n}.$$

On obtient le sulfure en mêlant à de la fleur de soufre et calcinant dans un courant d'hydrogène ou simplement en chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène sulfuré :

$$Mn = 63{,}2\,\frac{p}{n}.$$

Nota. — Comme il est difficile de débarrasser complètement le précipité de bioxyde de manganèse des alcalis fixes entraînés dans une dissolution chargée de sels alcalins, il y a avantage à substituer à ces sels du carbonate d'ammoniaque, pour saturer les acides aussi exactement que possible, avec le même soin que lorsqu'on emploie le carbonate de soude, puis de l'acétate d'ammoniaque obtenu en prenant 5 centimètres cubes d'ammoniaque et versant peu à peu l'acide acétique jusqu'à ce que la liqueur devienne très légèrement acide.

B. — *Méthode volumétrique par l'oxyde de zinc et le permanganate de potasse.*

Cette méthode est fondée sur la réaction suivante, observée pour la première fois par Antony Guyard en 1863 : une solution neutre de sel de protoxyde de manganèse traitée par le permanganate de potasse forme un précipité de bioxyde de manganèse $3\,MnO + Mn^2O^7 = 5\,MnO^2$. Elle a été, plus récemment, reprise et perfectionnée par d'autres chimistes, notamment par Volhard, qui lui a donné la forme sous laquelle on l'emploie dans différents laboratoires. Nous croyons devoir la décrire, parce qu'elle a fait l'objet de nombreux travaux et qu'elle se trouve indiquée dans toutes les publications nouvelles; mais elle nous paraît offrir des défauts assez graves. Elle ne convient, en effet, que pour des alliages, dont la teneur en manganèse est assez élevée; elle exige une séparation

préalable de l'oxyde de fer, qui presque toujours occasionne une perte plus ou moins sensible de manganèse; enfin la réaction, qui sert au dosage volumétrique, n'est pas absolument exacte.

On prend une quantité de métal, qui puisse renfermer au moins $0^{gr},3$ ou $0^{gr},4$ de manganèse. L'attaque se fait par environ 20 centimètres cubes d'acide azotique ($d=1,20$) pour chaque gramme de métal et, au besoin, un peu d'acide chlorhydrique; on se sert pour cela d'une capsule de porcelaine, qu'on recouvre d'un entonnoir de verre retourné; après dissolution complète et addition d'un peu d'azotate d'ammoniaque, on évapore à sec, et on calcine au rouge naissant, de manière à détruire les composés du carbone; on reprend par un peu d'acide chlorhydrique concentré ($d=1,20$) et, lorsque la dissolution est achevée, on verse de l'acide sulfurique en léger excès (3 grammes environ d'acide concentré pour chaque gramme de métal); on chauffe jusqu'à expulsion complète de l'acide chlorhydrique et dégagement de vapeurs blanches abondantes.

Après refroidissement, on ajoute de l'eau en assez grande quantité pour bien redissoudre les sulfates; on fait passer dans une fiole, on neutralise en majeure partie le liquide par une solution de carbonate de soude et on y verse peu à peu, en agitant, une bouillie claire d'oxyde de zinc en suspension dans l'eau. L'oxyde de zinc détermine la précipitation du peroxyde de fer et non celle de l'oxyde de manganèse.

On doit cependant craindre qu'il y ait une quantité sensible de manganèse entraînée, surtout s'il y a beaucoup d'oxyde de fer. On laisse déposer et on fait passer sur un filtre. On acidifie très légèrement le liquide par deux ou trois gouttes d'acide azotique et on chauffe à l'ébullition; on y verse alors avec une burette graduée une solution titrée de permanganate de potasse, en agitant

vigoureusement la fiole, jusqu'au moment où la liqueur, laissée en repos quelques instants, se montre colorée en rose au-dessus du dépôt brun qui se forme; c'est alors que l'on doit, selon Volhard, faire la lecture et calculer la proportion de manganèse; mais il résulte des observations faites dans notre laboratoire que la teinte rose disparaît par une nouvelle agitation, et que cela se reproduit une série de fois, la coloration étant seulement de plus en plus lente à disparaître; il faudrait, en réalité, pour être exact, pousser l'expérience jusqu'à ce que le liquide restât définitivement coloré en rose, ce qui exigerait plusieurs heures d'attente.

On peut parer à cet inconvénient en titrant la solution de permanganate au moyen d'une quantité connue de sel de manganèse dans les mêmes conditions et en s'arrêtant, dans tous les cas, au moment où la teinte rose subsiste pendant quelques minutes; à cette condition, le dosage pourra être exact, si toutefois il n'y a pas eu perte notable par entraînement dans le précipité d'oxyde de fer; mais c'est un grave défaut pour un procédé volumétrique que d'exiger des conditions toujours identiques de concentration, d'acidité, de température, etc., et de ne pas se limiter à l'achèvement visible d'une réaction complète.

Les expériences de Donath (*D. ch. G.*, 1881) et de Gorjeu (*Soc. ch.*, 1893, p. 492) ont montré que, si l'on verse le liquide qui contient le sel manganeux dans un excès de permanganate de potasse, auquel on ajoute du carbonate de soude, et si l'on détermine ensuite ce qui reste de permanganate en dissolution, on peut arriver à un dosage satisfaisant, pourvu que l'on procède très lentement, par petites additions de liquide et ébullition répétée, afin d'éviter la formation de manganite de manganèse ($5\,MnO^2.MnO$). Mais alors l'opération exige une durée trop grande pour un dosage de ce genre et pour l'exactitude qu'il comporte.

II. — Métal contenant quelques centièmes de manganèse.

C. — *Méthode pondérale par le chlorate de potasse.*

La méthode suivante nous paraît mériter la préférence sur la première, surtout si le métal ne renferme que quelques centièmes de manganèse. Il est alors complètement attaquable par l'acide nitrique. La réaction sur laquelle ce procédé est basé fut indiquée pour la première fois pas Hannay et, presque à la même époque, par Beilstein et Jawein (1878); elle fut appliquée à la séparation du fer et du manganèse par Ford (1881).

On opère sur 1 gramme de spiegel et sur 2 à 3 grammes de fonte.

L'attaque se fait au moyen d'acide azotique ($d = 1,20$) ajouté par petites portions à la fois dans un flacon d'Erlenmayer à col étroit ou dans une capsule en porcelaine, sur laquelle on a placé un entonnoir de verre retourné, afin d'empêcher la projection au dehors de gouttelettes liquides. On emploie environ 15 centimètres cubes d'acide pour chaque gramme de métal. Quand l'attaque est terminée, on évapore à sec et après une demi-heure de chauffe on redissout par l'acide azotique.

On étend d'un peu d'eau et on filtre pour séparer le graphite. Il faut ensuite concentrer le liquide jusqu'à production de vapeurs blanches. Lorsque l'on traite un métal riche en silicium, il est utile d'ajouter, suivant le conseil de Wood, quelques gouttes d'acide fluorhydrique à la solution azotique avant la concentration, qui doit alors s'opérer dans un vase de platine.

Dans le cas où il aurait fallu employer un peu d'acide chlorhydrique avec l'acide azotique pour attaquer le métal ou pour redissoudre les oxydes, après l'évapora-

tion à sec destinée à séparer la silice, il serait nécessaire d'évaporer deux ou trois fois, en capsule de porcelaine, avec beaucoup de précaution, afin de chasser les dernières traces d'acide chlorhydrique, sans laisser se former d'oxydes insolubles.

On ajoute 50 centimètres cubes d'acide azotique concentré ($d = 1,40$). On chauffe, on entretient une ébullition très douce et on projette dans le liquide du chlorate de potasse en petits cristaux par portions de $0^{gr},5$ environ, à une ou deux minutes d'intervalle, aussi longtemps qu'il se fait une réaction vive et qu'on aperçoit des vapeurs d'acide chloreux d'un jaune verdâtre; comme elles sont souvent peu visibles et que rien ne marque la fin de la réaction, on peut prendre pour règle uniforme de verser ainsi, par petites portions, jusqu'à 10 grammes de chlorate. D'autres chimistes procèdent différemment et, après l'addition de 50 centimètres cubes d'acide azotique concentré, mettent en une seule fois 5 grammes de chlorate de potasse en cristaux, chauffent à l'ébullition un quart d'heure, puis versent de nouveau 50 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1,40$), ajoutent encore 5 grammes de chlorate et font bouillir un quart d'heure.

On refroidit rapidement en plongeant le vase dans l'eau froide, puis on fait passer sur un filtre d'amiante et on lave, d'abord avec un peu d'acide azotique concentré, puis à l'eau froide, enfin à l'eau bouillante, en se servant de la trompe pour hâter la filtration.

Il importe que l'acide azotique employé soit bien exempt d'acide nitreux, parce que celui-ci présente le grave inconvénient de réduire un peu de peroxyde de manganèse et de le redissoudre; il faut donc éviter l'emploi d'acide coloré en jaune par l'action de la lumière.

Les premières liqueurs acides, recueillies à part (avant le lavage à l'eau), sont réunies, chauffées à l'ébullition

et additionnées de 2 grammes de chlorate, afin de vérifier s'il ne reste plus du tout de manganèse à précipiter ; s'il se formait un petit dépôt noir, on le réunirait au premier.

Le manganèse s'est précipité à l'état de bioxyde, de composition bien définie, s'il y a une quantité notable de manganèse ; sinon, le dépôt est encore complet, mais brunâtre. Dans tous les cas, il retient de l'oxyde de fer en quantité très sensible (2 ou 3 centièmes au moins) à la suite d'une première précipitation.

Le procédé que nous avons trouvé le plus simple et le plus rapide pour terminer le dosage pondéral, consiste à dissoudre le peroxyde de manganèse impur sur un filtre d'amiante, ainsi que les parties adhérentes à la fiole ou à la capsule, au moyen d'acide nitrique pur additionné d'eau oxygénée ; la dissolution se fait très aisément, même à froid ; on lave bien le filtre et on évapore, de manière à expulser entièrement l'eau oxygénée et à concentrer la liqueur jusqu'à production de vapeurs blanches épaisses ; on y verse alors de nouveau 50 centimètres cubes d'acide azotique concentré ($d = 1{,}40$) et on recommence la précipitation par 5 grammes de chlorate de potasse, comme dans le premier cas, ébullition d'un quart d'heure, addition de 50 centimètres cubes d'acide azotique concentré et de 5 grammes de chlorate, nouvelle ébullition d'un quart d'heure, puis filtration sur l'amiante et lavage à l'acide et ensuite à l'eau pure. Le peu d'oxyde de fer qui avait été entraîné dans la première précipitation se trouve ainsi éliminé, il n'en reste que des traces tout à fait négligeables après la seconde opération. L'eau oxygénée est d'un emploi extrêmement commode pour décomposer le peroxyde de manganèse et le redissoudre à l'aide d'un peu d'acide azotique pur, sans intervention de l'acide chlorhydrique.

Si l'oxyde de manganèse peut être bien séparé du vase où la précipitation a été faite, il suffira de le calciner et

de peser l'oxyde rouge Mn^3O^4, sauf à déduire le poids du filtre d'amiante. S'il adhère trop fortement au vase, comme cela arrive souvent, on le dissout sur le filtre et dans le vase par l'eau oxygénée avec quelques gouttes d'acide azotique, on lave bien et on réunit tout le liquide dans un petit creuset taré à l'avance, on évapore et on calcine fortement pour peser l'oxyde rouge Mn^3O^4.

D. — *Dosage volumétrique après emploi du chlorate.*

Lorsque l'on a une fois obtenu, par l'acide azotique et le chlorate de potasse, la précipitation complète du manganèse à l'état de bioxyde, on peut évaluer la proportion de ce métal par un dosage volumétrique de l'oxygène disponible; 1 équivalent d'oxygène disponible correspondant à 1 équivalent de manganèse. Williams (1881) et Hampe (1883) furent des premiers à employer cette méthode. L'opération est beaucoup plus rapide que celle du dosage pondéral, si l'on a les liqueurs titrées préparées à l'avance.

On se servira d'acide sulfurique avec une quantité connue d'acide oxalique ou de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque et on déterminera la quantité de réactif non transformé au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse; ou bien on emploiera l'acide chlorhydrique avec un excès d'iodure de potassium et on déterminera l'iode mis en liberté au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude.

L'emploi de l'acide oxalique ou du sulfate ferreux est un peu plus simple que celui de l'iodure de potassium. Supposons, par exemple, qu'on veuille se servir du sulfate double de fer et d'ammoniaque; on sépare le filtre d'amiante de l'entonnoir en le poussant de bas en haut avec une baguette mince de verre et on fait tomber le précipité avec l'amiante dans la fiole; on

dissout tout ce qui reste du précipité sur l'entonnoir ou dans la capsule au moyen de 20 centimètres cubes d'une solution acide de sulfate ferroso-ammonique, on lave les vases à l'aide de la pissette, on réunit tous les liquides dans la fiole et on chauffe pour dissoudre l'oxyde de manganèse. Lorsque la dissolution est complète, on titre le sel ferreux restant au moyen du permanganate (W. Hampe).

La solution normale de sel ferreux

$$[SO^4Fe + SO^4(AzH^4)^2 + 6\,aq.]$$

est préparée en dissolvant $71^{gr},273$ de sel pur dans 50 centimètres cubes d'eau, ajoutant un peu d'acide sulfurique et de l'eau jusqu'à 1.000 centimètres cubes; d'autre part, on dissout $5^{gr},749$ de permanganate pour former 1 litre et on titre cette solution comparativement à la précédente, dont 1 centimètre cube correspond à $0^{gr},005$ de manganèse.

Ce procédé volumétrique fournit de bons résultats, lorsque la quantité de manganèse est un peu notable, mais s'il n'y en a que quelques centigrammes, le précipité formé par le chlorate n'est plus noir, il est brunâtre, de composition incertaine et moins oxygéné que le bioxyde; le dosage de l'oxygène ne permet plus de déduire celui du manganèse. On peut dire que le procédé convient aux alliages qui renferment plus de 4 p. 100 de manganèse.

La méthode suivante (E) permet de descendre jusqu'à 2 p. 100.

E. — *Méthode volumétrique par l'eau oxygénée et l'ammoniaque* (Ad. Carnot).

Il y a avantage à préparer l'essai de façons différentes, suivant que l'examen porte sur un métal riche ou un métal assez pauvre en manganèse.

1° Supposons d'abord qu'il s'agisse d'un alliage très riche, tel qu'un ferromanganèse renfermant plus de 30 p. 100 de manganèse, ou, en d'autres termes, au plus deux fois autant de fer que de manganèse.

On attaque 1 gramme du métal par l'eau régale (environ 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 5 centimètres cubes d'acide azotique), on chauffe doucement jusqu'à dissolution complète. On peut évaporer à sec pour séparer la silice et reprendre par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis filtrer et laver; mais cette séparation n'est pas nécessaire. Dans la dissolution étendue d'eau (200 centimètres cubes environ), on verse une dizaine de centimètres cubes d'eau oxygénée pure (à 10 volumes de gaz, comme on la trouve dans le commerce), on sature ensuite par l'ammoniaque ajoutée du premier coup en grand excès, on agite vivement et on porte à 100° pendant dix minutes. L'eau oxygénée en excès est détruite en même temps que le précipité brun foncé prend une consistance qui le fait déposer rapidement. Après quelques minutes de repos, on décante le liquide clair, on le remplace par de l'eau ammoniacale et on chauffe de nouveau à 100° pendant cinq minutes, afin d'être bien sûr que le précipité ne retient plus du tout d'eau oxygénée.

On recueille sur un filtre, on lave à l'eau bouillante, puis on perce le filtre, on fait tomber le précipité, à l'aide d'un jet d'eau distillée, dans la fiole ayant servi à la précipitation et on le traite par la méthode oxydimétrique. Le précipité se compose des hydrates d'oxyde de fer $Fe^{3}O^{3}$ et d'oxyde de manganèse $Mn^{6}O^{11}$ (ou $5\,MnO^{2}.\,MnO$); de nombreuses expériences ont montré la composition invariable de cet oxyde salin de manganèse.

On peut employer divers réactifs pour le dosage volumétrique; nous donnons la préférence à l'acide oxalique; c'est un réactif facile à préparer en solution

normale et dont le titre se maintient sans variation pendant plusieurs mois, si l'on a la précaution d'envelopper le flacon de papier épais et de le conserver dans une armoire à l'abri de la lumière.

On traite les oxydes précipités par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique pur mêlés à 100 centimètres cubes d'eau et à 50 centimètres cubes exactement mesurés d'acide oxalique demi-normal. La dissolution se fait très aisément, en agitant un peu la fiole. On fait ensuite couler avec précaution, d'une burette graduée à robinet de verre, une solution de permanganate de potasse titrée par comparaison avec l'acide oxalique, jusqu'à apparition de la coloration rose persistante. On détermine ainsi la quantité d'acide oxalique, qui n'a pas été transformée en acide carbonique par le suroxyde de manganèse; celui-ci agit seul comme oxydant sur l'acide oxalique, tandis que le peroxyde de fer est sans effet direct et ne commence à gêner la réaction, que lorsque le fer est en quantité à peu près double de celle du manganèse.

La solution de permanganate ayant été titrée par rapport à l'acide oxalique demi-normal, on sait, par différence, la quantité d'acide oxalique transformé et, par suite, la quantité d'oxygène disponible ou la quantité de manganèse correspondante. Il sera commode d'employer, pour éviter tout calcul, une solution de permanganate de potasse correspondant exactement à la liqueur oxalique; on l'obtiendra en dissolvant $15^{gr},81$ de permanganate de potasse pur et étendant à 1 litre. Comme il y a exactement cinq équivalents d'oxygène disponible pour six équivalents de manganèse, 1 centimètre cube de la solution demi-normale d'acide oxalique (à $31^{gr},5$ par litre) correspond à $16^{mg},5$ de manganèse.

La liqueur très légèrement colorée en rose provenant de la détermination volumétrique du manganèse pourra servir au dosage du fer, après réduction par le zinc, à

l'aide du procédé Margueritte. On obtient ainsi par l'emploi d'une même solution de permanganate, agissant après réductions successives sur une même liqueur d'essai, le dosage rapide et exact des deux métaux qui constituent les ferromanganèses.

2° Dans le cas d'un spiegel ou d'une fonte renfermant moins de 30 p. 100 de manganèse ou même n'en renfermant que quelques centièmes, la prise d'essai pourra varier de 1 à 4 grammes; on attaque, comme nous l'avons indiqué en (C), p. 102, par l'acide azotique, on filtre, on concentre par évaporation jusqu'à production de vapeurs blanches, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide azotique concentré ($d = 1{,}40$), on chauffe de manière à produire une ébullition douce et on projette avec la spatule de platine du chlorate de potasse en petits cristaux, par pincées de $0^{gr},5$ environ, afin de précipiter le manganèse à l'état de bioxyde. La réaction est sûrement complète lorsqu'on a employé 8 à 10 grammes de chlorate. On refroidit rapidement et on verse la liqueur sur un petit filtre d'amiante; on lave dans la fiole et sur le filtre le dépôt noir avec de l'acide azotique concentré et froid, puis avec de l'eau froide. Au lieu de terminer le lavage avec très grand soin, pour procéder au dosage volumétrique comme en (D), p. 105, si l'on a quelque doute sur l'état d'oxydation du manganèse (à cause de la couleur ou de la faible quantité du précipité), on le transforme de la manière suivante.

On redissout sur le filtre et dans la fiole par un peu d'acide azotique mêlé d'eau oxygénée; on ajoute de l'ammoniaque en excès notable, on agite vivement, on porte à l'ébullition pendant dix minutes, on décante sur un filtre, on chauffe de nouveau avec de l'eau ammoniacale pendant cinq minutes à 100°, on décante, on lave à l'eau bouillante, puis on place l'entonnoir sur la fiole lavée, où s'est effectuée la précipitation, et on y fait

passer le précipité en perçant le filtre et lavant avec une pissette.

On redissout le précipité, qui est composé d'oxyde de manganèse Mn^6O^{11} avec un peu de Fe^2O^3 au moyen de 100 centimètres cubes d'eau, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique et 20 centimètres cubes exactement mesurés d'acide oxalique demi-normal; la décoloration se fait aussitôt. On verse alors, avec la burette graduée, la solution titrée de permanganate jusqu'à ce qu'il se produise une légère coloration rose persistante. On lit le volume du réactif et on en conclut la proportion de manganèse. Lorsque l'on opère sur les fontes qui contiennent moins de 10 p. 100 de manganèse, il est préférable d'employer pour l'essai volumétrique du précipité 20 centimètres cubes d'une solution d'acide oxalique décinormale, obtenue en dissolvant $6^{gr},3$ d'acide oxalique dans 100 centimètres cubes et étendant à 1 litre; 1 centimètre cube de cette solution correspond à $3^{mg},3$ de manganèse.

L'opération est rapide et les résultats sont bien précis, tant que la proportion de manganèse n'est pas inférieure à 2 p. 100 dans le métal. (*Annales des mines*, 2e vol. de 1894, p. 550.)

III. — Métal ne renfermant que quelques millièmes de manganèse.

Lorsque la proportion de manganèse dans un fer ou un acier est inférieure à 2 p. 100, on se sert de préférence des méthodes fondées sur la production de combinaisons suroxygénées de manganèse, formant des solutions colorées en rose.

F. — *Méthode volumétrique par le bioxyde de plomb.*

L'action du bioxyde de plomb sur une solution azotique ou sulfurique de manganèse donne naissance à une co-

loration d'un rose pourpre, qui peut servir à caractériser la présence de très petites quantités de manganèse et accuser jusqu'à 1/10.000 de ce métal dans le fer. Cette réaction caractéristique du manganèse a été indiquée par H. Rose au point de vue qualitatif. Elle a été depuis appliquée à des évaluations quantitatives par Leclerc, utilisée par Boussingault pour l'examen des aciers et modifiée plus récemment par plusieurs chimistes.

L'estimation de la proportion du manganèse dans un fer ou un acier se fait en traitant 1 gramme ou $0^{gr},50$ de métal, suivant sa teneur présumée, par 20 centimètres cubes d'acide azotique et 20 centimètres cubes d'eau distillée, chauffant jusqu'à attaque complète, puis versant en plusieurs fois dans la liqueur bouillante 4 grammes de bioxyde de plomb et renouvelant cette addition au moment où on cesse de chauffer. On agite bien, on ajoute aussitôt de l'eau froide et on transvase dans une éprouvette graduée, qu'on remplit jusqu'à 100 centimètres cubes. Lorsque le bioxyde de plomb s'est déposé, on prend 50 centimètres cubes de la liqueur rose au moyen d'une pipette, on les verse dans un verre à pied, puis on y fait tomber goutte à goutte, d'une burette graduée, une dissolution de nitrate mercureux très étendue, jusqu'à réduction et décoloration complète.

La dissolution de nitrate mercureux a été préparée au moyen de $0^{gr},45$ à $0^{gr},50$ de sel et 100 centimètres cubes d'eau, de façon que 15 à 20 divisions de la burette soient nécessaires pour décolorer $0^{gr},001$ de manganèse. Elle est titrée en faisant la même opération sur un poids donné de manganèse, $0^{gr},100$ par exemple, contenu, soit dans un ferromanganèse exactement analysé, soit dans $0^{gr},1388$ d'oxyde rouge Mn^3O^4, soit encore dans $0^{gr},1291$ de protoxyde MnO, obtenu par calcination dans un courant d'hydrogène. L'oxyde rouge est dissous dans 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, qu'on chasse en-

suite par évaporation avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique; le protoxyde peut être ensuite dissous directement dans 5 centimètres cubes d'acide sulfurique. On étend de 20 centimètres cubes d'eau, puis on ajoute de l'eau distillée jusqu'à 500 centimètres cubes, pour avoir une dissolution tenant $0^{gr},001$ dans 5 centimètres cubes de liquide. On produit la suroxydation par le bioxyde de plomb sur 5 centimètres cubes de cette solution sulfurique, traitée exactement comme la dissolution de fer dans le paragraphe précédent, puis on fait disparaître la teinte rose, en versant peu à peu la solution de nitrate mercureux, et on lit le nombre de divisions de la burette employée : soit n pour $0^{gr},001$ de manganèse.

On lit de même, pour une opération ultérieure, le nombre des divisions qui ont produit la décoloration exacte; soit n'. Le poids du manganèse contenu dans la prise d'essai est donc égal à $\frac{n'}{n}$ milligrammes.

Bien que la teinte rose ne semble pas se modifier dans un délai de trois ou quatre heures, il est bon d'opérer la décoloration aussitôt que possible (Boussingault).

L'emploi du nitrate mercureux ne permet pas de dépasser 3 millièmes (0,3 p. 100 de manganèse) avec une précision suffisante. Deshayes a trouvé que l'on pouvait aller jusqu'à une teneur de 0,8 p. 100 et même au delà en opérant sur $0^{gr},50$ de métal et employant comme réducteur une solution d'arsénite de soude, qu'il prépare en chauffant ensemble 5 grammes d'acide arsénieux en poudre et 10 grammes de bicarbonate de soude avec de l'eau, puis diluant jusqu'à former 1.500 centimètres cubes de réactif. (*Bull. de la Société de l'Industrie minérale*, 1878.)

Périllou (*ibid.*, 1884) a recommandé l'emploi d'une liqueur sulfurique et azotique pour la dissolution du métal, du bioxyde de plomb pour la peroxydation à chaud et

d'une solution titrée de sulfate ferroso-ammonique pour le titrage.

Il estime que l'on peut apprécier ainsi convenablement la teneur en manganèse jusqu'à 5 p. 100, à la condition d'opérer sur des poids de métal de plus en plus faibles, de manière à n'avoir jamais plus de 1 à 1 1/2 centigramme de manganèse à transformer en acide permanganique.

G. — *Méthode volumétrique par le tétroxyde de bismuth.*

Une autre méthode volumétrique de dosage du manganèse par décoloration de liqueurs permanganiques a été donnée par Léopold Schneider (*Monatsheft f. Ch.*, t. IX; *Bull. Soc. ch.*, 1888). Elle est fondée sur la transformation rapide, à la température ordinaire, des sels de manganèse en acide permanganique par l'addition de tétroxyde de bismuth dans une solution nitrique.

Le tétroxyde Bi^2O^4 s'obtient en fondant, dans une capsule de fer, un mélange de sous-nitrate de bismuth avec son poids de chlorate de potasse et deux fois son poids de soude caustique, puis lavant bien longtemps le produit jusqu'à ce que l'eau de lavage ait perdu toute réaction alcaline au papier de tournesol. On achève d'enlever la soude par digestion avec de l'acide nitrique à 5 p. 100; enfin on lave avec de l'eau acidulée d'abord, puis avec de l'eau pure. Le réactif est jusqu'ici d'un prix élevé dans le commerce (100 francs le kilogramme) et ne s'y trouve pas toujours avec les garanties de pureté désirables.

Pour l'essai d'un acier à 1 ou 2 p. 100 au plus de manganèse, on dissout 1 gramme de métal dans 20 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1,20$), on fait bouillir peu de temps et on laisse refroidir, on verse une nouvelle quantité de 25 centimètres cubes d'acide azotique et on agite à froid avec 3 grammes de tétroxyde de bismuth. La liqueur prend aussitôt une teinte violette due à la forma-

tion d'acide permanganique. Après quelques minutes de digestion, pendant lesquelles on sent un dégagement d'ozone, on fait passer sur un filtre d'amiante. On procède ensuite au dosage en versant dans la liqueur colorée par l'acide permanganique de l'eau oxygénée, titrée à 1/2 volume p. 100 environ, jusqu'à décoloration exacte.

Afin d'obvier au changement lent de titre de l'eau oxygénée, il est bon d'en renouveler le titrage chaque jour, en opérant sur un acier de teneur connue en manganèse, exactement comme on le fait sur les aciers à essayer. On peut faire jusqu'à douze et même seize essais dans une heure et la méthode est assez sûre pour qu'on retrouve, sur un même acier, à un mois d'intervalle, des résultats concordants à 1 millième près.

Cette méthode a été introduite avec grand succès dans l'usine de Fourchambault par Nicolas et Meignot. Elle nous a également donné des résultats très satisfaisants. Elle a l'avantage d'être très rapide et simple et présente seulement le défaut d'exiger un réactif coûteux, qu'il faut souvent préparer soi-même.

H. — *Méthodes colorimétriques.*

On a proposé différents procédés colorimétriques pour l'évaluation de la teneur des aciers en manganèse. Ils sont toujours fondés sur la peroxydation du manganèse en liqueur acide et la formation de solutions colorées en violet et en rouge, que l'on compare à des solutions de teneurs connues, préparées d'une manière analogue. Les unes donnent des composés voisins de l'acide permanganique, d'autres donnent plutôt des sels manganiques, d'une teinte différente.

1. — *Coloration par l'acide permanganique.*

(*a*). — Les procédés de Gœtz, Peters, Pichard sont

fondés sur la peroxydation par le bioxyde de plomb en liqueur azotique, qui a l'avantage de fournir une solution très colorée, convenable surtout pour les teneurs en manganèse inférieures à 1 ou 1,3 p. 100.

On dissout $0^{gr},20$ du métal au moyen de 15 centimètres cubes environ d'acide nitrique ordinaire dans une fiole de 100 centimètres cubes de capacité, marquée d'un trait; après avoir chauffé et chassé les vapeurs nitreuses, on laisse refroidir; on remplit d'eau distillée jusqu'au trait et on agite pour bien mélanger les liquides. On en prend, avec une pipette, exactement 10 centimètres cubes, contenant $0^{gr},02$ de fer, qu'on verse dans un petit verre d'environ 50 centimètres cubes de capacité; on y ajoute 2 centimètres cubes d'acide nitrique, on chauffe jusqu'à un commencement d'ébullition, puis on verse du bioxyde de plomb, dont une partie doit rester indissoute, et on fait bouillir quelques minutes. Après refroidissement et dépôt du bioxyde de plomb en excès, on fait passer sur un filtre d'amiante (purifié à l'avance par calcination et traitement au permanganate et à l'eau pure) et on reçoit le liquide dans une éprouvette à pied de $0^{m},12$ environ de diamètre et de $0^{m},25$ à $0^{m},30$ de hauteur, graduée en dixièmes de centimètre cube. On lave le résidu avec peu d'eau, en agitant faiblement, de manière à pouvoir faire passer presque aussitôt le liquide sur le filtre, et on mélange bien les liquides de l'éprouvette. Il faut faire attention qu'il n'y ait pas la moindre partie de bioxyde de plomb en suspension, parce que la teinte de la liqueur paraîtrait plus foncée.

Dans une autre éprouvette, toute pareille à la première, on verse avec une pipette un volume mesuré d'une solution normale obtenue en dissolvant dans 500 centimètres cubes d'eau $0^{gr},0718$ de permanganate de potasse, qui correspondent à $0^{gr},025$ de manganèse; 1 centimètre cube de la solution contient donc $0^{mg},05$ de manganèse.

Selon la teneur de l'échantillon à essayer ou selon la coloration de la liqueur dans la première éprouvette, on prend 2, 3 ou 4 centimètres cubes de la solution normale, contenant : ou $0^{mg},10$, ou $0^{mg},15$, ou $0^{mg},20$ de manganèse. Puis on ajoute avec précaution de l'eau pure, en mélangeant avec une baguette de verre, jusqu'à ce que les teintes paraissent absolument égales dans les deux éprouvettes, vues devant le jour ou devant une feuille de papier blanc.

On lit alors le nombre de divisions occupées dans les deux éprouvettes ; soit n pour la solution normale diluée, n' pour la liqueur d'essai. Si l'on a pris, par exemple, 3 centimètres cubes de la solution normale primitive correspondant à $0^{mg},15$ de manganèse, la quantité de manganèse contenue sera : $0^{mg},15\,\frac{n'}{n}$; comme on a opéré sur $0^{gr},020$, la teneur pour 100 sera exprimée par $5 \times 0,15\,\frac{n'}{n}$.

On recommande de répéter l'essai quatre fois et de prendre la moyenne, pour éviter une erreur accidentelle.

(*b*). — Le laboratoire de l'École des ponts et chaussées a adopté ce procédé avec quelques modifications.

On dissout 1 gramme d'acier dans l'acide nitrique faible, et, après complète dissolution et expulsion des vapeurs nitreuses par la chaleur, on porte le volume à 100 centimètres cubes par addition d'eau. On prend 20 centimètres cubes de la solution ainsi préparée, correspondant à $0^{gr},20$ d'acier ; on les verse dans un petit ballon en verre mince de 50 centimètres cubes de capacité avec trait de jauge. On ajoute environ 15 centimètres cubes d'acide nitrique pur ; on chauffe à 100° ; on y fait tomber 1 gramme de peroxyde de plomb et on agite vivement en continuant à chauffer à ébullition pendant

quelques minutes. On laisse refroidir et on ajoute de l'eau pour parfaire les 50 centimètres cubes; on laisse déposer et on filtre sur un tampon d'amiante. L'intensité de la coloration est mesurée au colorimètre par comparaison avec une liqueur de même volume, contenant une quantité connue de manganèse au même degré d'oxydation. Par exemple, si la liqueur normale renferme $1^{mg},5$ de manganèse et que les épaisseurs de liquide, qui produisent des teintes identiques, soient h pour la liqueur normale et h' pour la liqueur d'essai, celle-ci devra contenir $1^{mg},5 \times \frac{h}{h'}$ de manganèse. La teneur, pour 100, sera $5 \times 0,11 \frac{h}{h'}$.

NOTA. — Il résulte des expériences faites dans notre laboratoire que le manganèse n'est pas, dans la liqueur azotique, exactement au degré d'oxydation marqué par la formule Mn^2O^7, mais à un degré légèrement inférieur. Il convient donc de prendre pour liqueur de comparaison, dans les deux méthodes précédentes (*a*) et (*b*), non pas une solution étendue et titrée de permanganate de potasse, mais une solution formée (dans des conditions absolument semblables à celles de l'essai lui-même), avec $0^{gr},20$ d'un acier de teneur connue, voisine de celle que l'on veut apprécier.

La teinte ne se conserve intacte que pendant quelques heures à l'air libre; elle subsiste pendant deux jours environ en flacons couverts et ne s'atténue pas sensiblement pendant une quinzaine de jours, si la solution est au contact de bioxyde de plomb en excès.

(*c*). — Dans le laboratoire de l'usine de Pittsburg (Pensylvanie), on procède de la façon suivante :

On dissout $0^{gr},10$ de l'acier par 30 centimètres cubes d'acide azotique dilué, à la densité de 1,15 environ (l'acide à la densité de 1,20 ne laissant pas déposer assez vite le bioxyde de plomb introduit). On chauffe dans un tube d'essai en verre épais et d'assez large diamètre (32 millimètres) qu'on pose incliné sur un support, au-

dessus d'une flamme de Bunsen, en ayant soin de recouvrir l'orifice du tube par un creuset de porcelaine, afin d'éviter, autant que possible, les pertes de liquide par évaporation. Il faut faire bouillir jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes aient entièrement disparu, ce qui exige quatre ou cinq minutes; à défaut de cette précaution, les composés nitreux pourraient produire une décoloration sensible du liquide.

On retire du feu, on verse, au moyen d'une petite cuiller de platine, environ $0^{gr},50$ de bioxyde de plomb (PbO^2) (qui doit être, bien entendu, parfaitement exempt de manganèse et que l'on conserve dans un bocal, à l'abri de toutes les poussières organiques et autres). On fait bouillir de nouveau pendant un temps exactement mesuré, une minute et demie. On laisse refroidir cinq minutes et on place alors le tube dans un vase rempli d'eau froide, puis on le laisse en repos pendant environ deux heures et demie à l'abri de la lumière.

Le bioxyde de plomb en excès s'étant bien rassemblé au fond du tube employé à l'attaque et à la suroxydation, on décante le liquide clair dans un tube divisé, de 75 centimètres cubes de capacité, de même verre et de même diamètre que celui qui sert à la comparaison.

On opère de la même façon sur chacun des aciers à essayer et sur un acier type dont la teneur en manganèse a été déterminée avec sûreté par une méthode pondérale.

On ajoute peu à peu de l'eau pure au liquide d'essai, jusqu'à ce qu'on obtienne la teinte du liquide type.

Il faut faire en sorte que les aciers à comparer aient des teneurs peu différentes. Il importe, d'ailleurs, que toutes les circonstances de l'opération soient absolument les mêmes pour le type et pour chacun des essais.

A cette condition, j'ai pu m'assurer que le procédé conduit à des nombres suffisamment approchés pour les besoins industriels.

2. — *Coloration par les métaphosphates manganiques.*

Les métaphosphates manganiques forment des solutions pourpres, moins colorées que les solutions de permanganate ou d'acide permanganique, mais qui possèdent en présence de l'acide azotique une stabilité beaucoup plus grande; elles peuvent être filtrées au papier et conservées plusieurs jours sans changement de teinte à l'air libre et, mieux encore, en flacons couverts par des verres de montre.

Lorsqu'on verse une solution de métaphosphate de soude dans une solution azotique de chlorures de fer et de manganèse, il se produit un précipité blanc, qui se prend en masse et ne se redissout que difficilement dans un excès de réactif; mais on évite en partie cette précipitation en ajoutant d'un seul coup un suffisant excès du réactif. La coloration du chlorure ferrique disparaît aussitôt et la solution des deux métaphosphates est complètement incolore.

Si l'on agite avec du bioxyde de plomb, le sel ferrique n'éprouve aucune modification et demeure incolore; mais le sel manganeux se transforme en métaphosphate manganique, donnant à la liqueur une coloration rose, dont l'intensité varie avec la teneur en manganèse.

Sur ces faits est fondée la *Méthode colorimétrique d'Osmond* pour évaluer le manganèse dans les aciers ou les fontes à faible teneur (*Bull. Soc. chim.*, 1885, I, p. 66) :

On attaque un quart de gramme ou $0^{gr},250$ de métal en copeaux ou en poudre par une petite quantité d'acide chlorhydrique, afin d'éliminer le carbone combiné et de transformer les métaux en chlorures; on évapore doucement à sec, pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique,

puis on redissout dans 3 ou 4 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1{,}20$) et on verse d'un seul coup 30 centimètres cubes d'une solution à 12 p. 100 de métaphosphate de soude (*). On agite la liqueur et on y ajoute, par petites portions, 2 ou 3 grammes en tout de bioxyde de plomb, en remuant chaque fois, jusqu'à ce qu'on sente une faible odeur de chlore ; on étend aussitôt à 50 centimètres cubes dans une éprouvette marquée d'un trait et on jette sur un filtre double, placé au-dessus du vase où l'on veut recevoir le liquide. Il importe que le contact entre la liqueur et le bioxyde de plomb se prolonge le moins possible après le moment où s'est fait sentir l'odeur du chlore.

La liqueur filtrée est d'un rose plus ou moins clair et doit être comparée à une série de types placés dans des vases de mêmes dimensions, préparés avec du manganèse exempt de fer.

Les vases sont des verres de Bohême bien calibrés, de 40 millimètres de diamètre et de 70 millimètres environ de hauteur ; dans chacun d'eux on met une même quantité de liquide (50 centimètres cubes) contenant des proportions croissantes de manganèse, de manière à correspondre aux quantités contenues dans $0^{gr},250$ d'acier aux différentes teneurs depuis 0,1 jusqu'à 2 p. 100 ; le premier type devra donc contenir : $0^{gr},250 \times 0{,}001$, c'est-à-dire $0^{mg},25$ de manganèse, et le dernier : $0^{gr},250 \times 0{,}020$, c'est-à-dire 5 milligrammes.

On prépare une solution de métaphosphate manganique tenant $0^{mg},10$ de manganèse par centimètre cube ; pour cela on fait 500 centimètres cubes de solution avec 50 milligrammes de manganèse ou $69^{mg},4$ d'oxyde salin Mn^3O^4. Ce poids d'oxyde pur est dissous par un peu

(*) Cette proportion, un peu plus grande que celle indiquée par Osmond, nous a semblé préférable en pratique.

d'acide chlorhydrique; on évapore à sec, on reprend par 10 centimètres cubes environ d'acide nitrique ($d = 1{,}20$), on ajoute 100 cubes centimètres d'une solution de métaphosphate de soude à 12 p. 100 de sel fondu et on agite à plusieurs reprises avec 15 grammes environ de bioxyde de plomb (exempt de manganèse et conservé à l'abri de toute poussière). Le liquide acide se colore en rose; lorsque la teinte paraît être bien développée et qu'on sent une légère odeur de chlore, on étend d'eau distillée jusqu'à près de 500 centimètres cubes, on agite bien, on filtre, on lave le dépôt et le filtre avec quelques centimètres cubes d'eau et on complète exactement les 500 centimètres cubes. La solution est ainsi préparée.

Pour former le premier type à 0,1 p. 100 de manganèse, on prend $2^{cm3},5$ de cette solution qu'on verse dans le premier verre et on y ajoute $47^{cm3},5$ d'eau distillée pour compléter les 50 centimètres cubes; pour le second type à 0,2 p. 100, on prend 5 centimètres cubes de la solution et 45 centimètres cubes d'eau, et ainsi de suite :

Pour les teneurs de:	0,1	0,2	0,3	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,8	2,0 %
on met, de la solution, en centimètres cubes:	2,5	5	7,5	20	22,5	25	30	35	45	50
on ajoute, d'eau distillée, en centim. cub.:	47,5	45	42,5	30	27,5	25	20	15	5	0

On range les types, par ordre de teneur, devant une glace dépolie, exposée au Nord; le verre à comparer, provenant de l'attaque de $0^{gr},250$ de l'acier à examiner, est présenté à côté des types les plus voisins et intercalé entre les deux qui en diffèrent le moins, par une teinte rose légèrement plus claire dans l'un et plus foncée dans l'autre. L'appréciation de la teneur se fait ainsi d'une façon générale à moins de 0,05 p. 100 près, et, dans les cas les plus favorables, à 0,02 ou 0,03 p. 100 seulement jusqu'à la teneur de 1 à 2 p. 100.

Au-dessus, il conviendrait de faire l'essai sur 1/8 de gramme au lieu de 1/4 de gramme et l'approximation serait moindre.

Pour les aciers à trop faible teneur, on pourrait employer $0^{gr},5$ de métal et une solution à 20 p. 100 de métaphosphate, toutes choses égales d'ailleurs; la teneur indiquée par le type devrait alors naturellement être divisée par 2, tandis qu'elle devrait être multipliée par 2 dans le cas précédent.

On éprouve souvent quelque difficulté à faire la comparaison des teintes, parce que la liqueur d'essai est un peu nuancée de jaune; cette coloration, d'autant plus marquée que la liqueur a davantage séjourné au contact du bioxyde de plomb, est attribuée à la formation de persels instables; elle disparaît en grande partie, mais non pas entièrement, au bout de quelques heures.

Les types, après avoir baissé d'intensité du jour au lendemain, se conservent assez bien pendant une huitaine de jours; au bout de ce temps, la teinte varie d'une manière sensible, et il se fait lentement un dépôt blanc. Les liqueurs d'essai, avec leurs sels de fer, se troublent beaucoup plus vite et déposent ordinairement au bout de deux ou trois jours. Il convient donc d'opérer la comparaison quelques heures seulement après la préparation de l'essai et, en général, le lendemain de cette préparation.

SÉPARATION DU FER DE DIVERS AUTRES MÉTAUX PAR L'ÉTHER (J. Rothe).

Le dosage de plusieurs des métaux, que l'on a le plus fréquemment à chercher dans les aciers, peut être sensiblement facilité par l'emploi préalable d'une méthode de concentration, qui permet de les isoler de la majeure partie du fer. Parmi ces métaux sont le manganèse, le cuivre, le nickel, le cobalt, le chrome et l'aluminium.

La méthode en question, que l'on doit à J. Rothe (*), premier chimiste du laboratoire de recherches techniques de Berlin, est fondée sur cette observation, que l'on peut enlever par l'éther, à une solution chlorhydrique aqueuse, la majeure partie du fer qu'elle contient, pourvu qu'il soit à l'état de perchlorure, sans lui enlever les autres chlorures métalliques. Le fait a été expliqué par la formation d'une combinaison spéciale de l'éther avec une molécule de Fe^2Cl^6 et deux molécules de HCl. Les meilleurs résultats s'obtiennent avec une solution d'acide chlorhydrique à 21 ou 22 p. 100 de gaz ($d = 1{,}100$ à $1{,}105$ à 19° C.), parce que cette solution saturée d'éther possède

(*) *Mittheilungen aus den Kœnigl. tech. Versuchsanstalten*, 1892; *Eisenhüttenkunde*, de Hermann Wedding, 1893, t. I, p. 680.

le moindre pouvoir dissolvant pour le perchlorure de fer; plus concentrée, elle le cèderait moins aisément à l'éther en excès.

Pour opérer le mélange de la solution chlorhydrique des métaux avec l'éther et ensuite leur séparation, J. Rothe a recommandé l'emploi d'un appareil composé de deux récipents jumeaux fermés à la partie supérieure par des tubes avec robinets de verre et reliés entre eux par le bas au moyen d'un tube deux fois recourbé et d'un robinet à trois voies, permettant de mettre à volonté en communication chacun des récipients avec l'autre ou avec un tuyau de décharge.

J'ai trouvé avantage, pour l'emploi courant, à me servir d'un appareil plus simple, qui est représenté dans la figure ci-contre. Le tube (A) en verre résistant, d'une capacité de 200 centimètres cubes environ (20 centimètres de haut et $3^{cm},5$ de diamètre intérieur) est muni à ses deux extrémités plus étroites de robinets de verre (C et D); il se termine inférieurement par un tube de décharge de 3 millimètres de diamètre et 3 centimètres de longueur; à la partie supérieure, il porte une boule (B) de 100 centimètres cubes de capacité, portant un trait de jauge à 100 centimètres cubes (*m*) et un autre à 60 centimètres cubes (*n*).

L'opération avec cet appareil se conduit de la façon suivante :

5 grammes d'acier sont dissous dans une capsule de platine ou de porcelaine par 40 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique sur le bain d'eau ou de sable; on évapore à sec et on chauffe le résidu au bain d'air pendant quelque temps vers 120°; on reprend par 20 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique concentré et, après avoir chauffé pour redissoudre tous les oxydes, on ajoute 2 ou 3 volumes d'eau chaude et on filtre, afin

de séparer la silice et le graphite, s'il y en a. En l'absence de graphite, Wedding a fait remarquer qu'on pourrait éliminer plus simplement la silice au moyen de cinq à six gouttes d'acide fluorhydrique ajoutées avant l'évaporation; cette addition serait sans inconvénient, selon lui, même dans une capsule de porcelaine.

La solution chlorhydrique est peroxydée par 2 ou 3 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1{,}40$) ajouté goutte à goutte, à la température d'ébullition, pour éviter une trop abondante formation d'écume; la fin de la peroxydation se reconnaît au changement de couleur de la solution, qui passe du brun au rouge. Le chlore gazeux fournit aussi un excellent moyen de peroxydation et n'a aucun inconvénient pour la suite des opérations. Dans tous les cas, on évapore doucement au bain de sable ou mieux au bain d'eau, jusqu'à n'avoir plus que 10 à 15 centimètres cubes de liquide sirupeux.

On fait passer le liquide dans la boule (B) de l'appareil, en ajoutant à plusieurs reprises dans la capsule, pour la laver, de l'acide chlorhydrique ($d = 1{,}124$) qu'on verse de là dans la boule jusqu'au premier trait de jauge (m), de manière à avoir un volume total de 60 centimètres cubes. Cette quantité convient pour obtenir, après traitement par l'éther, une solution chlorhydrique aqueuse, dont le poids spécifique sera de 1,100 à 1,105.

Pour faire passer le liquide dans le tube (A), on y a introduit, au préalable, quelques gouttes d'éther, on a fermé le robinet (C), puis ouvert et refermé rapidement le robinet (D). Après avoir versé la solution chlorhydrique dans la boule (B), on ouvre de nouveau le robinet (C) et le liquide s'écoule rapidement dans le tube; on referme le robinet et on remplit la boule d'éther jusqu'au second trait de jauge (n). On plonge l'appareil dans une cuve ou un bocal plein d'eau froide et on ouvre un peu le robinet (C) de façon que l'éther coule doucement le long des

parois et se superpose à la solution chlorhydrique sans élévation sensible de température.

On fait alors graduellement le mélange : pour cela, on prend le tube à la main, on agite avec précaution en faisant tournoyer les liquides, on remet dans l'eau, puis on ferme le robinet (C), on couche et relève l'appareil, on rouvre aussitôt le robinet pour éviter une tension trop grande de la vapeur d'éther et on replace dans l'eau ; enfin, on referme le robinet, on agite encore pour bien opérer le mélange et on remet dans l'eau froide. On se met ainsi à l'abri d'une réduction partielle du chlorure ferrique, qui pourrait résulter d'un échauffement trop grand.

On voit bientôt se fermer deux couches liquides très distinctes, la supérieure étant la solution éthérée de chlorure ferrique, tandis que l'inférieure est la solution chlorhydrique aqueuse des métaux autres que le fer.

On place sous le tube de décharge une capsule de porcelaine et, maintenant ouvert le robinet supérieur (C), on ouvre aussi avec précaution le robinet inférieur (D), qu'on referme aussitôt qu'on voit arriver à son niveau la solution éthérée. On lave le bout du tube avec quelques gouttes d'eau.

On reçoit le liquide éthéré à son tour dans une fiole, pour en retirer plus tard l'éther par distillation après addition de 25 à 30 centimètres cubes d'eau. Une seconde distillation sur de la chaux vive donne de l'éther propre à être employé de nouveau.

L'essai plusieurs fois répété du résidu de la distillation a confirmé le fait annoncé par J. Rothe et si important pour le succès de l'opération, que le liquide éthéré ne contient que de simples traces de manganèse, de nickel, de chrome, et que, par conséquent, le dosage de ces métaux peut être fait en n'opérant que sur la solution aqueuse.

Celle-ci, de son côté, ne retient qu'une faible portion du fer, que nous avons trouvée tantôt de 1 centième, tantôt de 1/2 centième. Il est même possible de pousser la séparation plus loin, en remettant la solution aqueuse dans l'appareil avec un nouveau volume de 100 centimètres cubes d'éther et renouvelant le mélange par agitation et ensuite la séparation des liquides.

La purification plus complète que l'on obtient ainsi peut être quelquefois utile pour faciliter le dosage des métaux contenus dans l'acier; mais, en général, elle n'est pas nécessaire.

On trouvera dans la suite quelques applications de cette méthode, notamment pour le dosage du manganèse, du nickel, du chrome, que l'on commence par isoler de la majeure partie du fer en dissolvant le chlorure ferrique par l'éther.

DOSAGE DU CHROME.

Le chrome se rencontre rarement dans les fontes : on en a cependant cité qui renferment jusqu'à 2 p. 100 de chrome. On l'introduit surtout dans les aciers pour leur donner des qualités spéciales, notamment une très grande dureté; la teneur des aciers peut aller de quelques millièmes à quelques centièmes. Cette introduction se fait sous la forme d'alliages de chrome et de fer, désignés sous le nom de *ferrochrome*, où la teneur en chrome peut s'élever jusqu'à 64 et même 70 p. 100.

Les alliages riches sont le plus souvent inattaquables ou incomplètement attaquables par les acides et doivent être désagrégés par voie sèche. Les fontes ou aciers à faible teneur s'attaquent par les acides sulfurique et chlorhydrique, plus difficilement par l'acide azotique.

I. — Désagrégation et séparation du chrome.

a. — Le meilleur procédé de désagrégation des alliages les plus riches est la fusion au creuset d'argent dans la potasse pure avec projection d'un peu de chlorate de potasse pour achever la réaction. En opérant sur une prise d'essai de $0^{gr},20$ à $0^{gr},50$ de la matière en poudre impalpable, on arrive généralement à une désagrégation complète au moyen de trois attaques successives. (La soude convient moins bien que la potasse, parce qu'elle nuit au titrage ultérieur de l'acide chromique; aussi réserve-t-on l'emploi du carbonate de soude pour préparer le dosage des autres éléments : silicium, phosphore, soufre, manganèse, etc.) On reprend ensuite par l'eau, on lave le résidu à l'eau bouillante et l'on a ainsi dans la dissolution tout le chrome à l'état de chromate (Laboratoire de l'usine de Saint-Jacques, à Montluçon).

b. — Dans quelques laboratoires on préfère l'attaque au bisulfate de potasse, qui a l'avantage de pouvoir se faire au creuset de platine; cela convient surtout aux ferrochromes de teneur moyenne et aux aciers chromés difficilement attaquables par les acides. On prend 1 gramme de ceux-ci ou $0^{gr},50$ des premiers, réduits en poudre impalpable au moyen d'un foret en acier dur au tungstène; on fond à l'avance, dans un grand creuset de platine, quinze parties de bisulfate, puis on laisse refroidir et on répand la poudre métallique à la surface. On chauffe très lentement d'abord, tant qu'il y a une effervescence, et on porte ensuite au rouge cerise pendant dix minutes. Après refroidissement, on détache le

culot blanc verdâtre et on l'examine avec soin; s'il est homogène, on considère l'action comme ayant été complète; s'il reste des points noirs dus au métal inattaqué, il convient de fondre de nouveau et de prolonger l'action de la chaleur. On est souvent obligé de recommencer plusieurs fois la fusion, avec addition d'un peu de bisulfate. On concasse ensuite le culot grossièrement et on traite par trois quarts de litre environ d'eau distillée; on chauffe pour rendre la dissolution complète, on acidifie légèrement par l'acide sulfurique, on chauffe vers 120°, on reprend par l'eau et on sépare la silice sur un filtre; puis on ajoute de l'ammoniaque en excès et on porte à l'ébullition pendant cinq minutes, pour chasser l'excès d'ammoniaque et précipiter les oxydes de fer et de chrome, qu'on reçoit sur un filtre sans plis; on lave deux ou trois fois à l'eau bouillante, on laisse bien égoutter, puis, ouvrant le filtre, on fait tomber le précipité dans une capsule de platine, où l'on a mis 8 grammes de nitre et 2 grammes de carbonate de potasse; on mélange avec la spatule de platine, on dessèche et on fond sur un bec Bunsen pendant un quart d'heure, de manière à transformer tout le chrome en chromate alcalin, qu'on dissout ensuite par l'eau chaude. L'oxyde de fer reste insoluble et doit être bien lavé sur le filtre; la liqueur filtrée renferme tout le chrome à l'état de chromate. Elle est prête pour un dosage pondéral ou volumétrique (Boussingault).

c. — Les aciers chromés à faible teneur, complètement attaquables par les acides, peuvent être pris en poudre ou à l'état de copeaux minces; on attaque de 1 à 3 grammes, suivant la teneur présumée, par l'acide chlorhydrique dans une capsule de platine, qu'on recouvre pour empêcher les pertes; on évapore à siccité, puis on ajoute trois ou quatre parties de carbonate de po-

tasse pur et sec et on chauffe; on maintient en pleine fusion pendant un quart d'heure, en projetant à plusieurs reprises un peu de nitre pulvérisé et remuant avec la spatule de platine. Après refroidissement, on traite par l'eau bouillante, qui dissout entièrement le chromate avec d'autres sels alcalins (manganate, silicate, carbonate, chlorure...).

La masse d'oxyde de fer reste insoluble et doit être bien lavée par décantation sur un filtre. La liqueur peut être colorée en jaune par le chromate; mais il peut arriver aussi que cette coloration soit masquée par celle du manganate alcalin, d'une couleur verte bien plus intense. On acidifie par l'acide azotique, on évapore à sec et on maintient quelque temps à 100° au bain-marie pour rendre la silice insoluble; on reprend par l'acide azotique étendu, qui dissout tout le chromate et laisse insoluble tout ou presque tout le manganèse à l'état de bioxyde avec la silice. S'il a passé un peu de sel manganeux dans la dissolution, il ne gêne pas pour le dosage pondéral ou volumétrique de l'acide chromique.

d. — La transformation du chrome en acide chromique peut s'opérer par voie humide, aussi bien que par voie sèche, à la condition que la liqueur ne renferme pas de chlorure; il conviendra donc de faire l'attaque par l'acide azotique, par l'acide sulfurique ou par le bisulfate de potasse; après évaporation du liquide dans une capsule un peu grande, on reprend par 20 centimètres cubes d'acide azotique concentré ($d = 1{,}40$) et on projette, par petites quantités à la fois, du chlorate de potasse en cristaux dans le liquide chauffé à 100° environ; il se fait une oxydation très vive et le sel d'oxyde de chrome passe à l'état d'acide chromique. Cette réaction, indiquée par Storer et de nouveau étudiée par Baubigny, produit une transformation complète. On ajoute de l'eau,

puis on précipite l'oxyde de fer par le bicarbonate de soude pur et, après un bon lavage, on procède au dosage du chrome. La séparation a le défaut de n'être pas extrêmement nette ; il reste des traces de chrome avec le fer et un peu d'oxyde de fer échappe à la précipitation.

e. — On arrive à un résultat semblable en opérant la suroxydation du chrome par le permanganate de potasse ou par le bioxyde de plomb.

On attaque les copeaux de métal par l'acide sulfurique étendu de six fois son volume d'eau et on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes. On peroxyde le fer et on transforme en partie le carbone par quelques gouttes d'acide azotique ajoutées avec précaution. On verse ensuite du permanganate de potasse en solution concentrée, qui achève de brûler le carbone et donne lieu à la suroxydation du chrome au dépens de l'acide permanganique. Il y a, par conséquent, formation de sel manganeux, qui, en présence d'un léger excès de manganate, forme un précipité brun de bioxyde. Après une courte ébullition, on jette le précipité sur un tampon d'amiante, on filtre et on lave à la trompe; le liquide doit montrer la teinte jaune caractéristique de l'acide chromique. S'il est coloré en rose par un petit excès d'acide permanganique, on décompose celui-ci en mettant dans le liquide un morceau de papier-filtre et chauffant à l'ébullition jusqu'à ce que la teinte rose ait disparu ; on ne réduit ainsi que l'acide permanganique et non l'acide chromique, dont on fait alors le dosage (Laboratoire de l'usine Saint-Jacques).

f. — Le bioxyde de plomb est employé à peu près de la même façon que le permanganate de potasse.

On prend une quantité de métal pouvant renfermer de $0^{gr},01$ à $0^{gr},02$ de chrome; on traite par l'acide azotique avec quelques gouttes d'acide sulfurique, on porte à

l'ébullition et on projette, en plusieurs fois, une quantité totale de 10 à 15 grammes de bioxyde de plomb, qui donne aussitôt naissance à de l'acide chromique. (S'il y avait du manganèse dans le métal, il se ferait de l'acide permanganique rose, qu'il faudrait détruire, comme plus haut, par ébullition en présence d'un petit morceau de papier filtre). On étend d'eau, on filtre sur de l'amiante en s'aidant de la trompe, puis on procède au dosage.

II. — Dosage pondéral.

Lorsque l'on a effectué la séparation du fer à l'état d'oxyde insoluble et du chrome à l'état de chromate en dissolution, on peut recourir à divers moyens de dosage du chrome. Les méthodes volumétriques offrent de grands avantages au point de vue de la rapidité sur les méthodes pondérales; celles-ci, d'ailleurs, pour donner de bons résultats, exigent certaines conditions, auxquelles il n'est pas toujours facile de satisfaire à la suite des premières opérations effectuées.

A. — Les procédés de désagrégation, qui fournissent une dissolution de chromate alcalin exempte de chlorure et de sulfate (comme 1 et 2), permettent de doser le chrome à l'état de *chromate de plomb;* la solution est nettement acidifiée par l'acide acétique ou très faiblement par l'acide nitrique, puis additionnée d'azotate de plomb. Il se produit un précipité d'un beau jaune, qu'on laisse déposer, qu'on lave bien et qu'on reçoit sur un filtre taré; après lavage et dessiccation à 100 degrés, on pèse le chromate de plomb (p); on peut aussi le détacher du papier et chauffer au rouge sombre avant de peser CrO^3PbO. La teneur, pour 100, est :

$$Cr = 16{,}22\,\frac{p}{n}.$$

B. — Dans les mêmes cas, la liqueur ne contenant ni sulfate, ni chlorure, on peut opérer la précipitation sous la forme de *chromate mercureux* et peser à l'état d'*oxyde de chrome*. La solution alcaline est neutralisée par l'acide azotique; on la rend très faiblement acide et on y verse une solution d'azotate mercureux; il se fait un précipité rouge, dont le dépôt, très lent à froid, s'effectue plus vite un peu au-dessous de 100 degrés; on le lave par décantation, puis sur filtre, avec une solution étendue d'azotate mercureux; on sèche, on sépare le filtre qu'on brûle, on calcine lentement le précipité dans un creuset de porcelaine taré, sous une cheminée dont le tirage entraîne les vapeurs mercurielles, et on pèse l'oxyde Cr^2O^3 (H. Rose, Boussingault):

$$Cr = 68{,}62\,\frac{p}{n}.$$

On peut aussi, dans les quatre premiers cas, après séparation de l'oxyde de fer, réduire l'acide chromique, puis précipiter et peser l'*oxyde de chrome* par l'un des procédés suivants (C ou D).

C. — On opère très sûrement la réduction en acidifiant légèrement par l'acide chlorhydrique, ajoutant de l'ammoniaque en excès et faisant arriver un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation, puis portant à l'ébullition (Baubigny).

Il convient de faire bouillir assez longtemps, jusqu'à expulsion presque complète de l'ammoniaque, et pour cela, de se servir d'une capsule de platine, pour éviter l'attaque du verre et avoir un précipité exempt de silice.

On lave bien, par décantation et sur le filtre, à l'eau bouillante, pour enlever les sels alcalins; il est prudent de redissoudre par l'acide chlorhydrique et de précipiter

une seconde fois par l'ammoniaque sans excès notable à l'ébullition; on filtre, on sèche et on calcine avec lenteur; on couvre le creuset, quand on arrive au rouge, pour n'avoir pas de perte par projection, au moment où les petites masses d'oxyde de chrome deviennent incandescentes.

(Si l'on a employé la méthode de Storer (4), on peut craindre que l'oxyde de chrome renferme un peu de silice et d'oxyde de fer; il est bon de redissoudre par l'acide nitrique et le chlorate de potasse, d'évaporer à sec, de reprendre par l'eau, de filtrer et de précipiter par quelques gouttes d'ammoniaque la petite quantité d'oxyde de fer; on calcine et pèse, afin de retrancher du poids trouvé pour l'oxyde de chrome. Le procédé est donc moins satisfaisant.)

D. — La réduction de l'acide chromique peut aussi s'opérer très rapidement au moyen de l'eau oxygénée; on acidifie légèrement la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, on ajoute quelques centimètres cubes ou quelques gouttes d'eau oxygénée pure, suivant que la liqueur était plus ou moins colorée en jaune; elle se teinte en bleu plus ou moins foncé, puis se décolore en peu d'instants et tourne au vert; quand une nouvelle addition d'eau oxygénée ne produit plus aucune coloration bleue, il ne reste plus d'acide chromique, mais un sel de sesquioxyde de chrome. On fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré pour détruire tout excès d'eau oxygénée, puis on ajoute de l'ammoniaque et on porte à l'ébullition (Ad. Carnot). Le dosage s'achève comme ci-dessus.

III. — Dosage volumétrique.

La détermination par liqueur titrée du chrome, lorsqu'il est à l'état de chromate, est beaucoup plus rapide que le dosage pondéral. Elle repose toujours sur une réduction opérée en liqueur acide.

On peut d'ailleurs employer, comme réducteur, soit l'acide oxalique, soit le sulfate de fer et d'ammoniaque (sel de Mohr), soit l'iodure de potassium, etc., soit enfin l'eau oxygénée. Nous nous bornerons à décrire la méthode du sel de Mohr et celle de l'eau oxygénée, qui sont les plus commodes.

E. — *Par le sel de Mohr.*

On ajoute de l'acide sulfurique étendu à la solution de chromate alcalin, jusqu'à ce qu'elle présente une acidité bien marquée; on y verse alors une quantité connue de sel de Mohr (sulfate ferroso-ammonique), plus que suffisante pour produire la réduction de l'acide chromique, suivant la formule :

$$2CrO^3 + 6FeO = 3Fe^2O^3 + Cr^2O^3.$$

Puis, au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse, on détermine la quantité de sel ferreux qui n'a pas été peroxydée et, par différence, la quantité qui a servi à réduire l'acide chromique.

Comme deux équivalents de chrome (52,48) correspondent, dans la réaction précédente, à 6 équivalents de fer (168) ou à 6 équivalents de sel de Mohr (1.176), on aura 1 de chrome pour 22,41 de sel de Mohr; si l'on dissout $22^{gr},41$ de ce sel dans 1 litre d'eau, chaque centimètre cube du réactif correspondra à 1 milligramme de

chrome. Quant à la solution de permanganate, on la préparera en dissolvant 5 ou 6 grammes de ce sel dans 1 litre d'eau distillée et on la titrera par rapport à la solution du sel de Mohr.

Si l'on préfère se servir de dissolutions normales, il faudra dissoudre $11^{gr},76$ de sel de Mohr dans 1 litre d'eau; chaque centimètre cube de cette solution correspondra à $0^{mg},5248$ de chrome.

Lorsqu'on verse le sel ferreux en excès dans la solution sulfurique contenant l'acide chromique, la solution passe du rougeâtre au vert émeraude; puis, quand on fait couler de la burette la solution de permanganate, le passage du vert au rose est assez brusque; il est cependant signalé par l'apparition d'une couleur gris sale et l'on est ainsi prévenu qu'il ne faut plus verser le permanganate que goutte à goutte.

F. — *Par l'eau oxygénée* (Ad. Carnot).

Le dosage par l'eau oxygénée étendue et titrée est fondé sur l'observation suivante : dans une solution de chromate, faiblement acidifiée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, l'addition d'un peu d'eau oxygénée produit une coloration bleue (réaction de Barreswil), due à une combinaison d'acide perchromique et d'eau oxygénée (Berthelot); la coloration bleue disparaît au bout de quelques secondes par suite d'une décomposition réciproque des deux suroxydes; l'eau oxygénée est détruite, l'acide perchromique est ramené à l'état de sel de sesquioxyde de chrome.

Si l'on ajoute une nouvelle quantité d'eau oxygénée, la coloration bleue se montre et disparaît de nouveau; le phénomène se reproduit aussi longtemps qu'il reste de l'acide chromique dans la liqueur. La quantité d'acide

chromique réduit est exactement proportionnelle à la quantité d'eau oxygénée introduite ; on peut donc déterminer la quantité d'acide chromique ou la quantité de chrome en mesurant le volume de l'eau oxygénée ; celle-ci est titrée par une opération semblable au moyen d'une solution connue de bichromate de potasse.

On fait une solution de bichromate à 1 gramme de chrome par litre ou 1 milligramme par centimètre cube en employant $2^{gr},812$ de bichromate de potasse bien desséché ou fondu, dissolvant dans l'eau et formant exactement 1 litre. Cette solution se conserve sans altération dans un flacon bouché.

On emploie de l'eau oxygénée très étendue, par exemple celle qui renferme 10 volumes d'oxygène environ, étendue de 10 fois son volume d'eau pure et présentant dans ces conditions une assez grande stabilité à la température ordinaire. On la titre au moyen de la solution de bichromate, en prenant de celle-ci un volume contenant une quantité de chrome assez voisine de celle que l'on peut avoir à doser, afin que les phénomènes de coloration soient bien comparables.

Pour faire le titrage, on met dans un verre à fond plat ou dans une fiole un volume exactement mesuré (10 ou 20 centimètres cubes) de la solution de bichromate ; on ajoute environ 40 ou 30 centimètres cubes d'eau pure, de manière à former toujours à peu près le même volume total ; on y verse 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique pur étendu de trois parties d'eau et on fait couler l'eau oxygénée de la burette graduée à robinet de verre dans la solution de bichromate tenue au-dessus d'un papier blanc.

Les premières gouttes produisent d'abord dans le liquide jaune des taches de teinte sombre, qui disparaissent bientôt ; puis le liquide prend une coloration bleue qui disparaît également par agitation ; il passe peu à peu

au vert. On s'arrête aussitôt que la dernière goutte a cessé de produire une tache bleue et on note le volume d'eau oxygénée employé à ce moment.

Pour que la coloration passagère en bleu reste bien visible jusqu'à la fin, malgré la teinte verte de plus en plus marquée que prend la liqueur, il convient que la proportion de chrome ne dépasse pas 1 décigramme.

On opère de la même façon sur la solution de bichromate à doser, après avoir neutralisé exactement la liqueur et ajouté 1 centimètre cube d'acide sulfurique et de l'eau jusqu'à 50 centimètres cubes environ. En faisant couler l'eau oxygénée de la burette, on observe les mêmes phénomènes de coloration et on s'arrête à la dernière goutte, qui ne produit pas de coloration bleue.

On compare les volumes d'eau oxygénée employée, V et V′; si le volume de la solution titrée était 10 centimètres cubes, $10^{mg} \times \frac{V'}{V}$ exprimera le poids du chrome, qui se trouvait à l'état de chromate dans la solution provenant de la prise d'essai. (*Annales des mines*, 1894, t. II, p. 550.)

G. — *Dosage du chrome et du manganèse.*

Dans le cas où l'acier contiendrait à la fois du *chrome* et du *manganèse*, on pourrait les doser l'un et l'autre d'une manière approchée et rapide par le procédé suivant, en supposant que le métal soit assez facilement attaquable. On dissout 1 gramme d'acier en copeaux par une liqueur acide composée de : 10 parties d'acide azotique, 2 parties d'acide sulfurique et 10 parties d'eau. Quand la dissolution est complète, on ajoute dans la liqueur bouillante 5 grammes de bioxyde de plomb, puis, quelques minutes après, 5 autres grammes, et on re-

froidit aussitôt en versant de l'eau froide et plongeant dans l'eau.

Le chrome passe entièrement à l'état d'acide chromique, le manganèse à l'état de composé rose, dont la formule n'est pas très bien définie, mais qui est la même dans tous les essais (Boussingault, U. Le Verrier). On filtre sur de l'amiante et on fait les deux dosages sur la même liqueur ou sur deux parties égales de la liqueur.

Pour opérer sur la même solution, on emploie d'abord une solution d'arsénite de soude, qui réduit aussitôt, à froid, le composé manganique et non l'acide chromique, en s'arrêtant lorsque la coloration rouge orangé disparaît et fait place au jaune franc. On dose avec plus de précision en revenant à une teinte rose légère au moyen de permanganate. On fait ensuite la réduction avec le sel de Mohr, jusqu'à production de la teinte verte et on revient encore, par le permanganate, à une teinte rose légère, comme la première fois. Avec un peu d'habitude, on fait ces dosages avec assez d'approximation (Le Verrier).

Si l'on a divisé en deux moitiés la solution obtenue, on fait les deux opérations suivantes : sur l'une des parties, on effectue la réduction des deux composés (manganique et chromique) par le sel de Mohr et on revient par le permanganate jusqu'à apparition de la teinte rose persistante; sur l'autre, on commence par détruire le composé manganique en faisant bouillir avec un morceau de papier-filtre, jusqu'à ce que la teinte rose ait disparu. Il ne reste plus alors que l'acide chromique non réduit; on le dose par le sel de Mohr et le permanganate. Par différence entre les deux opérations, on a la quantité de sel de Mohr correspondant au composé manganique, ce qui permet d'évaluer la proportion de manganèse.

ACIERS AU NICKEL.

On a, depuis quelques années, introduit le nickel dans la fabrication des aciers, qui acquièrent de ce fait une résistance à la rupture et une élasticité très supérieures à celles des aciers ordinaires. La proportion de nickel peut varier, suivant les usages, depuis 1/2 ou 3/4 p. 100 jusqu'à 3 et même 5 p. 100.

La détermination par analyse de la proportion du nickel contenu offre quelque difficulté à raison de la grande quantité de fer, dont il faut le séparer. Les opérations se simplifient beaucoup, si l'on commence par appliquer la méthode de Rothe, c'est-à-dire par éliminer la majeure partie du fer à l'état de perchlorure, qui se dissout dans l'éther, tandis que les autres chlorures métalliques restent dans la solution aqueuse.

La proportion de nickel étant supposée ne pas dépasser quelques centièmes, on procède à l'opération dans les conditions mêmes, qui ont été précisées plus haut (page 124), en opérant sur 5 grammes d'acier.

Une seule opération bien conduite, dans l'appareil que j'ai décrit, fait passer dans la solution chlorhydrique la totalité des chlorures de nickel et de manganèse avec 1/100 au plus du perchlorure de fer, tandis que tout le surplus du sel ferrique est retenu dans la solution éthérée.

La première liqueur seule est utilisée pour l'analyse.

On chasse la petite quantité d'éther qu'elle contient, en chauffant au bain-marie et poussant presque à siccité. On ajoute de l'eau, puis 2 ou 3 centimètres cubes d'eau oxygénée et enfin de l'ammoniaque en assez grand excès. On fait bouillir dix minutes et on filtre. Les oxydes de fer et de manganèse sont précipités en totalité; mais ils retiennent un peu de nickel, qu'on doit leur enlever par

une seconde précipitation semblable (acide chlorhydrique, eau, eau oxygénée, ammoniaque, ébullition).

Les deux métaux précipités sont à l'état d'oxydes Fe^2O^3 et Mn^6O^{11} ; en appliquant la méthode volumétrique, qui a été indiquée à la page 108, on peut calculer exactement le manganèse, malgré la présence d'une quantité comparable d'oxyde de fer. On dissout le précipité encore humide sur le filtre par un mélange formé de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, 100 centimètres cubes d'eau et 10 ou 20 centimètres cubes exactement mesurés d'acide oxalique titré ; on lave le filtre à l'eau pure et on verse dans la solution, au moyen d'une burette graduée, du permanganate de potasse titré jusqu'à coloration rose. On a ainsi, par différence, l'acide oxalique correspondant à l'oxygène libre du composé Mn^6O^{11}.

La solution ammoniacale contenant le nickel (*) est additionnée d'acétate et de sulfhydrate d'ammoniaque, décomposée par l'acide acétique en excès notable et portée à l'ébullition. On reçoit sur un filtre exempt de cendres le sulfure de nickel mêlé de soufre. On s'assure que le liquide filtré ne renferme plus de nickel, en y ajoutant de l'ammoniaque et du sulfhydrate, qui ne doit pas le colorer en noir ; sinon, il y aurait lieu de faire bouillir une seconde fois avec de l'acide acétique et de réunir le nouveau précipité au premier.

On sèche et on grille le filtre avec le précipité contenu, puis on traite les cendres par l'acide azotique, afin

(*) Dans le cas où il y aurait du cuivre, il faudrait tout d'abord acidifier fortement la liqueur par l'acide chlorhydrique et la soumettre à un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre précipité serait recueilli et pesé après calcination dans l'hydrogène, donnant Cu^2S. On ajouterait alors de l'ammoniaque à la liqueur filtrée et on continuerait de même pour arriver au dosage du nickel.

d'être sûr de ne pas laisser de sulfure. On évapore et on calcine dans un petit creuset taré, pour peser l'oxyde de nickel NiO. On a, en centièmes :

$$Ni = 78,67\,\frac{p}{n}.$$

Le dosage sous forme d'oxyde peut être contrôlé par la pesée du nickel métallique, obtenu en soumettant l'oxyde à la réduction par l'hydrogène au rouge dans le creuset taré.

ACIERS AU NICKEL ET AU CHROME.

On fait aujourd'hui des aciers au nickel et au chrome, dont les propriétés, notamment la résistance, l'élasticité, le magnétisme sont extrêmement remarquables. Ces aciers peuvent renfermer jusqu'à 25 et 30 p. 100 de nickel, jusqu'à 3 et 4 p. 100 de chrome et souvent un peu de manganèse.

Pour la détermination de ces trois métaux, nous avons obtenu de bons résultats en éliminant d'abord la presque totalité du fer par le procédé Rothe et continuant comme il sera dit ci-après.

Le nickel et le chrome étant en proportions élevées, il convient de n'opérer que sur 2 grammes d'acier; on attaque dans une capsule par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec pour séparer la silice, on redissout et on évapore de nouveau au bain-marie jusqu'à réduire la solution acide à un volume de 5 à 6 centimètres cubes; enfin on la fait passer dans la boule de l'appareil décrit à la page 124, en ajoutant par portions 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ($d = 1,124$), dont on lave bien la capsule.

Après avoir introduit la liqueur dans le tube cylindrique, on y fait pénétrer doucement 60 centimètres cubes

d'éther et on opère le mélange, puis le brassage avec les précautions déjà indiquées et on fait écouler, après repos, la solution chlorhydrique aqueuse.

Pour ne laisser aucune trace sensible de nickel dans la solution éthérée, restée dans le tube cylindrique, on y fait descendre 6 à 8 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu ($d = 1{,}00$ à $1{,}05$ à 19°C) et on brasse les deux liquides comme la première fois. On fait ensuite écouler la solution aqueuse que l'on réunit à la première. Elle contient la totalité du nickel, du chrome et du manganèse avec une très petite portion du fer à l'état de perchlorure (1/100 au plus, si l'opération a été bien conduite) (*).

On évapore presque à sec, au bain-marie, on reprend par de l'eau et, au besoin, quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on fait passer la solution dans un verre ou une fiole et on la traite à la température d'ébullition par l'ammoniaque en excès, qui précipite la totalité du fer, du chrome et du manganèse (celui-ci étant en faible quantité), tandis que le nickel reste dissous. Le précipité, assez peu volumineux, est repris par l'acide chlorhydrique; un second traitement par l'ammoniaque n'y laisse plus que des traces de nickel (ce dont il serait facile de s'assurer par une troisième précipitation et une addition de sulfhydrate à la liqueur ammoniacale).

1° — *Dosage du nickel.*

La solution ammoniacale de nickel est chauffée à l'ébullition jusqu'à ce qu'elle n'ait plus d'odeur; on y ajoute alors de la potasse caustique et on fait bouillir de nouveau pour expulser entièrement l'ammoniaque. On laisse

(*) J. Rothe a signalé l'utilité de cette même opération pour le cuivre et le cobalt.

refroidir un peu et on ajoute une petite quantité de brome, qui transforme en quelques instants l'hydrate de protoxyde de nickel en sesquioxyde noir et grenu. Après ébullition nouvelle, on laisse reposer, on décante sur un filtre, on reprend par l'eau bouillante et cela quatre ou cinq fois, pour éviter de filtrer; on détermine alors la quantité de nickel par un essai oxydimétrique, en employant une quantité mesurée de sulfate ferreux ou d'acide oxalique et acidifiant par l'acide sulfurique; puis, lorsque tout est dissous, la coloration brune ayant disparu, on détermine l'excès du réducteur par une solution titrée de permanganate de potasse. On peut tenir compte de la quantité, ordinairement insignifiante, d'hypobromite alcalin resté dans le liquide qui baigne le sesquioxyde de nickel, en faisant la même opération sur un égal volume du dernier liquide décanté. Quant aux petites portions du précipité qui se trouvent sur le filtre, on les dissout par un peu de la liqueur oxalique ou ferreuse mesurée pour le titrage, à laquelle on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, et on réunit la portion filtrée au reste de la liqueur.

$$Ni^2O^3+2(FeOSO^3)+3(SO^3H^2O) = Fe^2O^33SO^3+2(NiOSO^3)+3H^2O.$$

56 parties de fer, sous la forme de sel ferreux, correspondent à 59 parties de nickel métallique, ramenées de l'état de sesquioxyde à celui de protoxyde de nickel.

On peut aussi employer un dosage pondéral, en recevant sur un filtre le sesquioxyde de nickel, lavant bien, calcinant et soumettant à la réduction par l'hydrogène au rouge, pour peser le métal.

2° — *Dosage du chrome.*

Le précipité formé par l'ammoniaque à l'ébullition, contenant les oxydes de fer, de manganèse et de chrome est

dissous, encore humide sur le filtre, par l'acide sulfurique étendu. On verse dans la solution de l'eau oxygénée et de la potasse, puis on chauffe jusqu'à ébullition; on ajoute à plusieurs reprises un peu d'eau oxygénée pour transformer l'oxyde de chrome en chromate; puis, afin d'être sûr de ne pas laisser d'oxyde de chrome dans la partie insoluble, on redissout celle-ci, après décantation du liquide et lavage, par un peu d'acide sulfurique étendu et on fait agir de nouveau l'eau oxygénée et la potasse, puis on lave le résidu à l'eau chaude.

Les dissolutions alcalines réunies renferment tout le chrome à l'état de chromate; on a soin de les débarrasser de toute trace d'eau oxygénée par l'ébullition.

On peut ensuite y doser le chrome pondéralement en neutralisant exactement l'alcali par de l'acide nitrique, puis versant de l'azotate mercureux, agitant et laissant reposer. Le chromate mercureux précipité est reçu sur un filtre exempt de cendres, bien lavé, puis séché, séparé du filtre, qu'on brûle dans un petit creuset taré, introduit lui-même dans ce creuset et calciné progressivement sous une hotte. Le produit de la calcination est le sesquioxyde de chrome, Cr^2O^3.

On peut également faire un dosage volumétrique de l'acide chromique, soit par l'eau oxygénée titrée, après avoir acidifié à froid la solution par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, (mais il convient de n'appliquer ce procédé que s'il y a moins de $0^{gr},10$ de chrome dans la solution), soit par le sel de Mohr et le permanganate de potasse.

Dans ce but on neutralise l'alcali par de l'acide sulfurique et on acidifie assez fortement; puis on introduit une quantité connue de sel de Mohr, qui donne naissance à des sulfates de sesquioxydes de fer et de chrome :

$$2CrO^3 + 6(FeOSO^3) + 6(SO^3H^2O) = Cr^2O^3 3SO^3 + 3(Fe^2O^3 3SO^3) + 6H^2O.$$

On verse ensuite, au moyen de la burette graduée, une dissolution titrée de permanganate jusqu'à apparition de la teinte rose. On détermine ainsi la quantité de sel ferreux non transformé; par différence, on a la quantité peroxydée par l'acide chromique, ce qui permet de calculer le chrome : 1 de fer métallique dans le sel ferreux correspond à 0,3107 de chrome dans l'acide chromique.

3° — *Dosage du manganèse.*

Le précipité formé par l'eau oxygénée et la potasse contient tout le manganèse, à l'état d'oxyde salin avec une quantité comparable de fer. On peut donc y faire le dosage de ce métal dans de bonnes conditions par l'une des méthodes précédemment exposées.

DOSAGE DU TUNGSTÈNE.

Le tungstène est introduit à dessein dans quelques fontes et surtout dans les aciers, pour leur donner une dureté exceptionnelle et un grain extrêmement fin. Les aciers au tungstène peuvent renfermer depuis 1 jusqu'à 9 p. 100 de cette matière; les alliages riches ou ferro-tungstènes, qui servent à la préparation des aciers au tungstène, peuvent en contenir jusqu'à 50 p. 100. La recherche et le dosage du tungstène se font de la manière suivante.

Première méthode.

On attaque par l'eau régale de 1 à 5 grammes d'acier, suivant sa teneur présumée, en copeaux aussi fins que possible dans une capsule de porcelaine; quand l'attaque est complète et qu'on n'aperçoit plus de grains inatta-

qués, on évapore à sec, on maintient pendant quelque temps entre 100 et 110 degrés, puis on redissout l'oxyde de fer et les autres oxydes par l'acide chlorhydrique, en chauffant à 100 degrés. On décante et lave avec de l'eau chlorhydrique.

Le résidu se compose d'acide tungstique, de silice, de graphite et souvent de petites parties de métal non attaquées. On le calcine pour brûler le graphite, puis on mélange dans un creuset de platine avec 5 parties de bisulfate de potasse et on fond au rouge, de manière à rendre l'attaque bien complète.

Après refroidissement, on traite la matière par l'eau froide d'abord, puis par l'eau bouillante, pour enlever les sels de fer et de potasse solubles (ainsi que l'acide titanique, si, par hasard, du titane se trouvait dans le métal avec le tungstène), et on reprend le résidu par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui dissout tout le tungstène, en laissant la silice, devenue insoluble, ordinairement avec un peu de sulfure de fer.

La dissolution sulfhydratée est évaporée à sec; le résidu est légèrement calciné pour brûler le soufre, humecté d'acide azotique, séché de nouveau et calciné, puis pesé.

On calcule la teneur, pour 100, en tungstène, d'après le poids de l'acide tungstique WO^3 :

$$W = 79{,}31\,\frac{p}{n}.$$

Deuxième méthode.

On peut recommander aussi la méthode suivante, donnée par Blair (*The chemical analysis of iron*, p. 192) dans laquelle le tungstène se trouve isolé à l'état de tungstate mercureux suivant les indications données par le Dr Gibbs (*American chemical Journal*, p. 373).

On attaque de 1 à 5 grammes, parfois même 10 grammes, par l'acide nitrique ($d = 1{,}20$); on évapore à sec dans l'étuve, on reprend par l'acide chlorhydrique; on ajoute un peu d'eau et on fait bouillir quelque temps pour obtenir le dépôt de l'acide tungstique sous la forme d'une poudre jaune. Après dilution, on filtre, on lave avec de l'eau chaude acidifiée par l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau alcoolisée.

On sèche, brûle le filtre et grille dans un petit creuset de platine, pour éliminer le carbone. On se débarrasse ensuite de la silice en humectant d'eau, puis ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique et un excès d'acide fluorhydrique, qu'on chasse par évaporation à siccité sous une hotte. Le résidu peut retenir, avec l'acide tungstique, un peu d'acide titanique, d'oxyde de fer, etc.

On le fond avec son poids de carbonate de soude et, après refroidissement, on traite par l'eau, on filtre et on lave bien le résidu insoluble avec de l'eau contenant un peu de carbonate de soude, de manière à faire passer tout le tungstate de soude dans la solution, tandis que les autres composés sont insolubles.

On neutralise presque complètement par l'acide nitrique et on chauffe pour chasser l'acide carbonique; on laisse refroidir, on achève de saturer l'alcali par l'acide nitrique en petit excès et, pour saturer complètement l'acide à son tour et favoriser la précipitation de l'acide tungstique, on verse dans la liqueur de l'eau, où l'on a mélangé de l'oxyde mercurique et de l'azotate mercureux. Lorsque l'acide libre est entièrement neutralisé, il y a précipitation complète du tungstène sous la forme de tungstate mercureux, qu'on laisse déposer et qu'on reçoit ensuite sur un filtre exempt de cendres.

On lave bien à l'eau chaude pour ne laisser aucune trace de sel alcalin, on sèche, on sépare le filtre qu'on brûle dans un creuset de platine, on y ajoute le précipité

et on chauffe doucement sous une hotte à bon tirage ; on pousse peu à peu jusqu'au rouge clair, en ayant soin d'incliner le creuset découvert, afin d'éviter tout gaz réducteur. Le mercure est entièrement volatilisé, et il ne reste que l'acide tungstique, qu'on pèse après refroidissement :

$$W = 79{,}31\,\frac{p}{n}.$$

DOSAGE DU MOLYBDÈNE.

Le molybdène n'a pas été jusqu'ici employé dans la métallurgie de l'acier ; mais les travaux tout récents de M. Moissan donneront lieu, sans doute, à des essais et à des applications industrielles. Il est donc utile de prévoir le cas où l'on aurait à chercher de petites quantités de molybdène dans les aciers. On pourra employer la méthode suivante.

On attaque 5 ou 10 grammes d'acier par l'acide chlorhydrique ; s'il y a un résidu insoluble, on le reprend, après décantation de la liqueur, par quelques gouttes d'acide azotique et un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe, on réunit les liqueurs et on évapore à siccité dans la capsule de porcelaine ; on reprend par l'acide chlorhydrique et on filtre pour séparer la silice et, s'il y a lieu, l'acide titanique insolubles.

Les sels de fer n'ont été que très partiellement peroxydés ; on les réduit, ainsi que les composés du molybdène et de l'arsenic par l'acide sulfureux, que l'on chasse ensuite par la chaleur. Après refroidissement, on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré ; on le laisse agir quelque temps, puis on chauffe doucement ; on recommence une seconde fois pour être sûr de précipiter tout le molybdène. Il peut être accompagné, dans le cas de certains aciers, d'un peu de cuivre et d'arsenic.

Le précipité de sulfure est reçu sur un filtre, lavé, séché, séparé avec soin, mêlé avec un peu de soufre dans un creuset de Rose et chauffé au rouge faible dans un courant d'hydrogène. Le sulfure d'arsenic est volatilisé avec l'excès de soufre. On pèse ensemble les deux autres sulfures ramenés à un état défini : MoS^2 et Cu^2S. On peut évaluer rapidement le cuivre, s'il y en a, par un procédé colorimétrique en traitant les sulfures par l'acide azotique, puis ajoutant de l'ammoniaque en excès et de l'eau jusqu'à un volume déterminé; on apprécie alors la proportion de cuivre d'après l'intensité de la teinte bleue, comparée à des types connus. On calcule le sulfure de cuivre et, par différence, le sulfure de molybdène.

On peut aussi, après avoir précipité les trois sulfures de molybdène, de cuivre et d'arsenic et les avoir reçus sur un filtre, enlever celui d'arsenic par une dissolution d'ammoniaque, puis traiter par le sulfure de sodium, qui laisse le sulfure de cuivre insoluble et facile à doser et ne dissout que le sulfure de molybdène.

La solution est décomposée par l'acide chlorhydrique; le précipité est recueilli sur un filtre, lavé, séché, puis séparé du filtre et calciné au rouge faible dans un courant d'hydrogène. On pèse le sulfure MoS^2 et on calcule en centièmes :

$$Mo = 60\frac{p}{n}.$$

DOSAGE DU TITANE.

Le titane se rencontre dans quelques fontes, notamment des fontes grises; il existe aussi, mais en quantité toujours très faible, dans un petit nombre de fers marchands. Peut-être arrivera-t-on à l'introduire utilement

dans la composition de certaines variétés d'aciers; mais, jusqu'ici, on ne peut guère le considérer que comme un élément accidentel, dont l'influence sur les qualités du métal est presque nulle, parce qu'il n'y est ordinairement qu'en proportion minime. Il faut opérer sur 5 ou 10 grammes pour pouvoir le doser. Il mérite cependant d'attirer l'attention, parce qu'il introduit des difficultés dans le dosage d'autres éléments, notamment du phosphore.

Il y a lieu de distinguer deux cas, suivant que le métal contenant du titane est ou n'est pas exempt de phosphore et d'arsenic.

I. — *Titane seul.*

La prise d'essai de 5 ou 10 grammes de métal, en copeaux ou en grains, est attaquée par 40 ou 80 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1{,}20$) dans une grande capsule de porcelaine entourée d'eau froide et recouverte d'un entonnoir renversé. On chauffe pour compléter l'attaque, on évapore à sec, en ajoutant vers la fin 5 grammes environ d'azotate d'ammoniaque, puis on calcine modérément, afin de décomposer l'azotate de fer et de brûler, au moins en partie, le carbone. On redissout le résidu en chauffant avec 30 ou 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on étend d'eau; puis on décante sur un petit filtre qu'on lave à l'eau acidulée.

Lorsque le métal à analyser est exempt de phosphore, le résidu ne contient guère que la silice et l'acide titanique, avec quelque peu d'oxyde de fer et peut-être du graphite. On peut isoler l'acide titanique et la silice, comme je l'ai indiqué plus haut (page 60), en fondant le résidu avec trois fois son poids de carbonate de soude et un peu de nitre dans un petit creuset de platine, reprenant par l'eau et l'acide azotique, faisant passer dans

une capsule de porcelaine et évaporant à sec avec de l'acide chlorhydrique, redissolvant par ce même acide pour enlever le fer et laisser la silice et l'acide titanique seuls. Après lavage à l'eau acidulée, on sèche, calcine et pèse.

On redissout l'acide titanique seul par quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, en chauffant progressivement jusqu'à production de vapeurs blanches; puis on laisse refroidir et on verse peu à peu le liquide dans de l'eau froide en assez grande quantité (200 ou 300 centimètres cubes) pour qu'elle s'échauffe très peu. On filtre pour retenir la silice; on précipite l'acide titanique par ébullition avec un excès d'ammoniaque, puis on reçoit les flocons blancs sur un filtre, on sèche, calcine et pèse (p). On calcule la proportion de titane, en centièmes, par la formule :

$$\text{Ti} = 60{,}97\,\frac{p}{n}.$$

Le silicium se calcule de même, d'après le poids de la silice, résultant de la différence des pesées.

Pour être plus sûr d'éviter toute trace d'oxyde de fer dans l'acide titanique, on peut, après dissolution par l'acide sulfurique et ensuite par l'eau froide, mêler avec 50 centimètres cubes d'une solution concentrée d'acide sulfureux et, lorsque le liquide est complètement décoloré, ajouter 20 grammes d'acétate de soude et porter à l'ébullition. L'acide titanique se dépose à l'état de flocons blancs qu'on sèche et calcine.

On peut aussi pour abréger, en l'absence d'oxyde de fer, après avoir pesé ensemble l'acide titanique et la silice, faire disparaître celle-ci par l'emploi de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique répété deux fois et suivi d'une calcination.

II. — *Titane, phosphore, arsenic.*

La présence simultanée du titane, du phosphore et parfois de l'arsenic donne lieu à des difficultés spéciales d'analyse, parce que la dissolution des métaux par l'acide chlorhydrique laisse insoluble un composé renfermant de l'acide titanique, de l'acide phosphorique et de l'oxyde de fer, et parce qu'après attaque de ce résidu par l'acide sulfurique, les deux acides ne peuvent être séparés ni par l'addition d'ammoniaque, ni par simple ébullition : l'acide phosphorique accompagne l'acide titanique dans le premier cas et s'oppose à sa précipitation totale dans le second. Il faut alors des opérations multiples pour arriver à isoler et à doser les divers éléments.

L'attaque se fait, comme dans le premier cas, sur 5 ou 10 grammes, par l'acide azotique, et, après évaporation à sec et calcination modérée pour décomposer l'azotate de fer, par l'acide chlorhydrique. On évapore à sec et on reprend par le même acide, laissant un résidu insoluble de graphite, silice, acide titanique avec acide phosphorique, acide arsénique et oxyde de fer.

Ce résidu est séché, calciné, de manière à brûler le carbone, puis, dans un petit creuset de platine, humecté d'une solution d'acide fluorhydrique et de quelques gouttes d'acide sulfurique. On évapore à sec jusqu'à disparition des vapeurs blanches de fluorure de silicium et d'acide sulfurique; on ajoute 2 à 3 grammes de carbonate et quelque peu de nitrate de soude et on porte à fusion; on reprend ensuite par l'eau chaude, qui dissout le phosphate et l'arséniate de soude et laisse insoluble le titanate de soude avec l'oxyde de fer.

Le résidu, recueilli sur un petit filtre, est séché, calciné, puis mêlé avec quinze ou vingt fois son poids de bisulfate de potasse. On chauffe très doucement d'abord, puis peu

à peu au rouge sombre, et on entretient cette température pendant quelques heures, jusqu'à ce que le contenu du creuset soit devenu bien limpide. On laisse refroidir dans le creuset incliné et on dissout ensuite la matière dans 50 centimètres cubes d'une solution concentrée d'acide sulfureux. On lave bien à l'eau froide et on filtre. Ajoutant alors au liquide 1/6 environ de son volume d'acide acétique ($d = 1{,}04$) et 20 grammes d'acétate de soude, puis portant à l'ébullition, on détermine la précipitation de l'acide titanique, sous forme de flocons blancs, bien exempts de fer. On laisse déposer, on filtre et lave à l'eau chaude légèrement aiguisée d'acide acétique; on sèche, calcine et pèse l'acide titanique TiO^2, qui contient 0,6097 de son poids de titane.

La portion que l'eau a dissoute, après fusion avec le carbonate de soude, est acidifiée par l'acide chlorhydrique, additionnée de quelques gouttes de bisulfite d'ammoniaque et chauffée jusqu'à disparition de l'odeur sulfureuse.

Dans le cas seulement, où il y aurait de l'arsenic, on le précipiterait par un courant d'hydrogène sulfuré et on le doserait par l'une des méthodes qui ont été exposées plus haut; puis on chasserait complètement l'hydrogène sulfuré soit par la chaleur, soit par un courant d'acide carbonique.

La solution ferreuse qui renferme l'acide phosphorique, reçoit une solution de perchlorure de fer plus que suffisante pour former du phosphate ferrique neutre; on sature alors par l'ammoniaque jusqu'à production d'un précipité ocreux; on acidifie légèrement par l'acide acétique, on fait bouillir, on filtre et on lave à l'eau chaude.

Le précipité, formé de phosphate et d'acétate basique de fer, peut être alors traité de manière à doser l'acide phosphorique, soit à l'état de pyrophosphate de magnésie, soit à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Dans le premier cas, il faut dissoudre sur le filtre par l'acide chlorhydrique, évaporer jusqu'à un très faible volume, puis ajouter de l'acide citrique, de la mixture magnésienne et de l'ammoniaque en excès.

Dans le second, la dissolution doit se faire par l'acide azotique; on évapore et on précipite l'acide phosphorique au moyen du molybdate d'ammoniaque, on chauffe vers 40 degrés centigrades pendant 3 ou 4 heures.

On a donc successivement obtenu le dosage complet du titane, et le dosage de l'arsenic et du phosphore contenus dans le résidu laissé insoluble par l'acide chlorhydrique.

Il faut encore vérifier, par les procédés ordinaires, si, en dehors de ce résidu, la liqueur chlorhydrique de fer ne renferme plus d'arsenic et de phosphore.

RECHERCHE DU VANADIUM.

On trouve quelquefois des traces de vanadium dans les fontes; il passe dans les scories, lorsque les fontes sont transformées en acier par le procédé basique. C'est également par fusion avec les réactifs basiques, qu'on le sépare du fer dans les laboratoires.

On attaque 10 ou 15 grammes de la fonte à examiner par l'acide azotique dans une capsule de porcelaine; puis on ajoute de l'eau et l'on sature par le carbonate de soude, dont on met encore 10 à 15 grammes en excès. On évapore à sec, on détache de la capsule et on introduit dans un creuset d'argent, où l'on a fondu d'avance quelques grammes de potasse; on chauffe de manière à fondre le tout pendant 10 minutes. Après refroidissement, on reprend avec de l'eau rendue alcaline par un peu de potasse et on lave bien le résidu. L'oxyde de fer reste

insoluble, tandis qu'il y a dissolution de manganate alcalin, de vanadate, peut-être de chromate, etc.

Une coloration verte de la liqueur indiquerait la présence du manganèse et masquerait certainement la teinte jaune donnée par le chrome; mais on peut aisément reconnaître celui-ci, en prenant une partie aliquote de la liqueur (1/10 ou 1/15, par exemple), acidifiant légèrement par l'acide chlorhydrique et chauffant avec un morceau de papier filtre, pour réduire le permanganate et décolorer le liquide; si l'on ajoute, après refroidissement, quelques centimètres cubes d'eau oxygénée, ils produisent avec l'acide chromique une coloration bleue assez fugitive, mais très sensible.

Pour constater la présence du vanadate dans la liqueur alcaline, on acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique, puis on verse un excès d'ammoniaque et l'on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. Il se fait à froid un précipité, qui se complète à l'ébullition; il comprend le manganèse à l'état de sulfure et le chrome à l'état d'oxyde. On peut l'utiliser pour le dosage de celui-ci. S'il y a du vanadium, on en est averti par la coloration rouge que prend la liqueur par suite de la formation du sulfovanadate, doué d'un grand pouvoir colorant. Ce caractère est très sensible pour accuser la présence du vanadium.

Si l'intensité de la coloration indique une quantité notable de cet élément, on peut chercher à le doser, en versant avec précaution de l'acide acétique étendu dans la liqueur froide jusqu'à saturation et formation d'un trouble brunâtre; on laisse déposer pendant vingt-quatre heures dans une fiole bouchée, puis on décante le liquide sur un filtre; on y reçoit le précipité brun de sulfure de vanadium, mêlé de soufre, on lave peu de temps à l'eau sulfurée et très faiblement acétique, pour enlever les sels alcalins; enfin, on sèche, on brûle le filtre et on porte au

rouge faible, pour transformer en acide vanadique, qui sert à calculer la teneur en vanadium :

$$Va = 56{,}14\,\frac{p}{n}.$$

DOSAGE DE L'ALUMINIUM.

L'aluminium ne paraît pas exister en proportion sensible dans les fontes ordinaires ; mais il s'en trouve quelque peu dans les aciers fondus à très haute température. Depuis peu d'années, on a reconnu que l'introduction de très faibles proportions d'aluminium, sous la forme d'aluminium presque pur ou sous celle de ferro-aluminium, dans les fontes ou les aciers leur donne des qualités spéciales et permet notamment d'obtenir de bons moulages sans soufflures. Il ne reste, d'ailleurs, du métal ajouté que des quantités le plus souvent minimes.

On peut donc avoir à rechercher, soit de très petites quantités d'aluminium dans les fontes et les aciers, soit des proportions importantes du même métal dans les alliages préparés pour la métallurgie sous le nom de ferro-aluminium.

I. — Alliages riches en aluminium.

Nous ne pensons pas devoir décrire ici l'analyse complète de ces alliages.

En ce qui concerne le dosage spécial de l'aluminium, il nous suffira de dire que l'on peut y employer les différentes méthodes connues pour la séparation de l'aluminium et du fer, et de rappeler d'un mot celles qui conviennent le mieux :

1° Attaque par l'acide azotique, évaporation, calcination, puis volatilisation du chlorure de fer par l'acide

chlorhydrique gazeux, l'alumine demeurant fixe dans la nacelle (H. Sainte-Claire Deville);

2° Attaque par l'acide azotique ou l'eau régale, précipitation de l'oxyde de fer par la potasse pure en excès, dans laquelle l'alumine reste dissoute, enfin précipitation ultérieure de l'alumine (H. Rose);

3° Dissolution dans l'eau régale, neutralisation incomplète, réduction du sel de fer par l'hyposulfite de soude et précipitation de l'alumine par ébullition (Chancel).

II. — Fontes ou aciers renfermant de très faibles proportions d'aluminium.

A. — *Précipitation du phosphate d'alumine après réduction du sel de fer.*

On prend 5 ou 10 grammes de métal, qu'on attaque par l'acide chlorhydrique dans une capsule de platine recouverte d'une feuille de platine; on évite l'emploi du verre ou de la porcelaine, pour ne pas risquer d'introduire dans le liquide de l'alumine provenant des vases.

Lorsque le métal est entièrement dissous, sans laisser la solution se peroxyder à l'air, on y ajoute de l'eau distillée et on fait passer le liquide dans une fiole, en retenant sur un filtre les parties insolubles, graphite, silice (en partie), etc.

On neutralise la plus grande partie de l'acide libre par l'ammoniaque d'abord, puis par le carbonate de soude, mais sans atteindre le point où le liquide se troublerait; on ajoute un peu d'hyposulfite de soude; puis, lorsque la coloration violette de la liqueur a disparu, ce qui indique la réduction complète du sel ferrique, on y verse 2 ou 3 centimètres cubes d'une solution saturée de phosphate

de soude et 20 centimètres cubes d'une solution d'acétate de soude (5 à 6 grammes); on chauffe alors jusqu'à l'ébullition, qu'on entretient pendant trois quarts d'heure environ, aussi longtemps qu'on perçoit l'odeur d'acide sulfureux.

Il se fait un précipité, ordinairement peu volumineux, de phosphate d'alumine mêlé de soufre, contenant un peu de silice et de phosphate ferrique; ce précipité est reçu sur un filtre et lavé à l'eau bouillante, puis placé au-dessus d'une capsule de platine et traité à chaud par 10 ou 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu.

La solution est évaporée à sec et le résidu maintenu à 100° pendant une heure, afin que la silice devienne complètement insoluble dans les acides. On reprend alors par un peu d'acide chlorhydrique étendu, en chauffant, pour redissoudre tout le phosphate d'alumine et celui de fer, on sépare sur un petit filtre les dernières parties de silice et on étend de 100 centimètres cubes d'eau froide. On renouvelle enfin sur cette solution, qui ne renferme plus que très peu de fer, la précipitation du phosphate d'alumine par la même méthode qu'au début : neutralisation incomplète, addition d'hyposulfite de soude et ensuite d'une solution de 2 grammes d'acétate et 2 grammes d'hyposulfite, ébullition d'une demi-heure et filtration sur un petit filtre en papier Schleicher. Le peu de fer qui était resté dans le premier précipité a été complètement éliminé, ainsi que la silice; le nouveau précipité, séché, calciné et pesé, est du phosphate neutre d'alumine $Ph^2O^5Al^2O^3$ ou $AlPhO^4$, renfermant 22,45 p. 100 d'aluminium (Ad. Carnot, 1882).

Nota. — Une méthode presque semblable a été donnée, en 1890, par Pattinson et Stead, sans qu'ils eussent connaissance de notre travail plus ancien. (*Moniteur scientifique*, novembre 1890 et janvier 1891.)

B. — *Dosage de l'alumine après séparation du fer par l'électrolyse.*

Thomas Drown et Alex. Mc. Kenna ont proposé (1891) d'appliquer à la recherche de l'aluminium dans les aciers le procédé électrolytique du docteur Walcott Gibbs (1883), consistant à séparer le fer par réduction et précipitation sur une cathode de mercure et à doser ensuite l'alumine à l'état de phosphate. Ils conseillent d'opérer de la façon suivante :

5 ou 10 grammes d'acier sont attaqués par l'acide sulfurique ; on évapore jusqu'à apparition de fumées blanches, on ajoute de l'eau et on chauffe jusqu'à redissolution complète des sulfates, on filtre pour séparer la silice et le carbone, on sature autant que possible par l'ammoniaque et on fait passer le liquide, dont le volume peut être de 300 à 500 centimètres cubes, dans un vase à électrolyse, où l'on a versé un poids de mercure égal à 100 fois celui du métal traité. Le mercure doit former la cathode, tandis que l'anode est une grande lame de platine ; on se sert d'un courant de 2 ampères, donnant 20 centimètres cubes de gaz par minute.

Le fer se dépose sur la cathode et s'unit au mercure. Le manganèse se partage, une moitié environ s'unissant au mercure, tandis que l'autre se dépose à l'état de bioxyde sur l'anode ; le phosphore passe entièrement dans la dissolution. Il faut, de temps en temps, saturer par l'ammoniaque l'acide mis en liberté par suite de la décomposition du sel de fer. Au bout de 10 ou 15 heures, quand tout le fer est précipité, on enlève la solution à l'aide d'une pipette, sans interrompre le courant, on ajoute de l'eau et on recommence ainsi, jusqu'à ce que le liquide ne soit presque plus acide et ne risque pas de

dissoudre du fer. L'anode est alors enlevée et on lave le mercure.

Les eaux mères et les eaux de lavage sont filtrées pour séparer le bioxyde de manganèse, qui pourrait se trouver en suspension. On ajoute un excès de phosphate de soude et 10 grammes d'acétate, on neutralise presque par l'ammoniaque et on porte à l'ébullition pendant 40 à 45 minutes. Le phosphate d'alumine précipité est alors lavé, calciné et pesé. Il doit être blanc après calcination. S'il arrivait qu'il fût coloré par du fer, il faudrait l'attaquer par du bisulfate de potasse, dissoudre dans l'eau et soumettre de nouveau à l'électrolyse pendant deux ou trois heures.

Les auteurs admettent que le précipité répond à la formule : $7Al^2O^3, 6Ph^2O^5$, correspondant à 24,14 p. 100 d'aluminium (*Chemical News*, 16 octobre 1891). Mais cette formule est en désaccord avec les résultats trouvés par différents chimistes et récemment encore par C. Glaser (*Moniteur scientifique*, juin 1893).

Nota. — Les deux méthodes que nous venons de décrire ont, comme toutes celles où le métal sera dissous par un acide, l'inconvénient de ne pouvoir fournir qu'un dosage brut de l'alumine et de ne pas montrer avec certitude, si cette alumine correspond à de l'aluminium métallique allié au fer ou à du silicate (laitier ou scorie) inclus dans le métal. Leurs indications peuvent être heureusement complétées par l'emploi du chlore par voie sèche, qui va être décrit un peu plus loin.

RECHERCHE SIMULTANÉE DE L'ALUMINIUM, DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM.

On peut déterminer avec quelque précision la proportion totale des métaux terreux et alcalino-terreux dans la fonte par une méthode de voie sèche, qui permet d'éviter

les erreurs dues à l'attaque des vases, mais qui ne fournit, pas plus que les deux méthodes précédentes pour l'aluminium, le moyen de savoir si les métaux étaient alliés au fer ou entraient dans la composition du laitier ou de la scorie. Cette méthode est imitée de celle, bien connue, de Deville et de Boussingault pour isoler l'alumine et la silice.

L'opération débute, comme celle où l'on cherche à doser le silicium (I, A, p. 55) par l'oxydation lente et complète du métal (6^{gr}) dans le moufle, puis la volatilisation du chlorure de fer dans le tube de platine ou de porcelaine sous l'action d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Le grillage doit faire disparaître tout le carbone et oxyder, avec le fer et les autres métaux, tout le silicium et les autres métalloïdes. Le courant d'acide chlorhydrique, en formant du chlorure de fer qui distille au rouge sombre, laisse intactes la silice et l'alumine (avec une partie de l'acide titanique, s'il y avait du titane dans la fonte); il se forme des chlorures assez fixes de calcium et de magnésium ; il reste souvent aussi du chlorure de manganèse et du phosphate ferrique, lorsque l'on opère sur des fontes phosphoreuses. On termine au rouge cerise.

On traite le résidu trouvé dans les nacelles de platine par un peu d'acide azotique, on évapore à sec, on chasse l'acide chlorhydrique, on reprend par l'acide azotique étendu avec un peu d'eau oxygénée, afin de dissoudre les chlorures de calcium, de magnésium, de manganèse et le phosphate de fer. On précipite ces deux derniers par ébullition avec un peu d'ammoniaque et, dans la liqueur restante, on dose la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et la magnésie par le phosphate de soude.

Le résidu insoluble dans l'acide azotique est traité par calcination avec du bisulfate d'ammoniaque et repris par l'eau, qui laisse insoluble la silice seule ; on peut donc

doser ici la silice totale, provenant du silicium et du silicate.

La solution sulfurique peut contenir de l'alumine et peut-être de l'acide titanique avec de l'oxyde de fer; on la soumet à une ébullition prolongée qui détermine la séparation et le dépôt de l'acide titanique.

Puis on précipite l'alumine par l'ammoniaque en très léger excès à l'ébullition; si elle est colorée par l'oxyde de fer, on la redissout dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique et, après évaporation, on la sépare du fer par un courant d'acide chlorhydrique gazeux (*).

(*) En corrigeant les épreuves de ce travail, j'apprends et je m'empresse de signaler qu'Alexandre Pourcel a autrefois indiqué une méthode analogue pour la *recherche des métaux terreux et alcalins dans les aciers* (*Comptes rendus mensuels des réunions de la Société de l'Industrie minérale*, Saint-Etienne, août 1877, p. 16).

A côté de l'analyse pondérale, Pourcel recommande l'emploi de l'*analyse spectrale*, à cause de la faible proportion des corps à rechercher.

On prend, sur la boucle d'un fil de platine, une quantité suffisante du résidu non volatil et on chauffe à plusieurs reprises dans la flamme d'un bec Bunsen avec du fluorhydrate d'ammoniaque. Puis on humecte avec une goutte d'acide chlorhydrique et on porte aussi près que possible de la fente du spectroscope et sur le bord de la flamme, de manière à éviter une volatilisation trop rapide; ou verra les raies des métaux dans l'ordre de leur volatilité.

Ou bien, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique pris toujours en égale quantité, de manière à avoir une liqueur de chlorures très concentrée, et on porte cette liqueur dans la flamme du gaz, en comparant le spectre à ceux des chlorures dessinés dans l'ouvrage de Lecoq de Boisbaudran.

Si l'on a recueilli dans l'eau les vapeurs chlorhydriques avec chlorures de fer, de manganèse... et de métaux alcalins, on pourra constater au spectroscope les raies de ces métaux et notamment reconnaître, s'il s'y trouve du potassium et du lithium.

DOSAGE DU LAITIER OU DE LA SCORIE ET DES MÉTAUX TERREUX ET ALCALINO-TERREUX (CALCIUM, MAGNÉSIUM, ALUMINIUM).

A. — Méthode de voie sèche.

Il existe souvent un peu de laitier dans les fontes et de scorie dans les fers puddlés; on trouve aussi parfois des inclusions de scories dans les aciers fabriqués soit par le procédé acide, soit par le procédé basique. Pour le doser, la meilleure méthode nous paraît être celle qui consiste à chauffer le métal dans un courant de chlore sec, de manière à volatiliser les métalloïdes avec le fer et les autres métaux formant des chlorures volatils et à isoler les silicates et les oxydes.

On place le métal en petits fragments (5 grammes) dans une nacelle en porcelaine, qu'on introduit dans un tube de verre résistant; ce tube peut être traversé par un courant de gaz et chauffé au rouge sombre sur une grille à gaz; il s'ouvre dans un second tube de plus grand diamètre et d'assez grande longueur, communiquant avec un premier ballon renfermant de l'eau et un second ballon rempli de chaux éteinte.

On chasse d'abord entièrement l'humidité et l'air atmosphérique par un courant d'acide carbonique sec, puis on fait arriver un courant de chlore, qui a été entièrement privé d'acide chlorhydrique et d'humidité en passant sur du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique concentré. En chauffant doucement le tube, on détermine la volatilisation des chlorures de fer, d'aluminium, de silicium, de phosphore, d'arsenic, de soufre, de titane...; quelques-uns d'entre eux, notamment ceux de fer et

d'aluminium, se condensent dans le tube froid; d'autres sont entraînés dans le premier ballon et se décomposent au contact de l'eau; le chlore en excès est absorbé par la chaux hydratée.

Lorsque la volatilisation paraît être entièrement terminée, on laisse refroidir, on arrête le courant de chlore et on retire la nacelle pour analyser le résidu.

Celui-ci est repris par un peu d'eau, qui dissout les chlorures de calcium et de magnésium, avec plus ou moins de chlorure de manganèse. On sépare le manganèse par un peu d'eau oxygénée ou de brome, de sel ammoniac et d'ammoniaque, puis on dose la chaux et la magnésie par l'oxalate d'ammoniaque et le phosphate de soude.

La partie insoluble du résidu, contenant le carbone et le silicate inattaqué, peut être pesée une première fois après dessiccation, puis, de nouveau, après calcination dans un courant d'oxygène, qui fait disparaître tout le carbone. La différence des deux pesées donne un chiffre approximatif pour le *carbone total*, si l'on admet, d'après les expériences de Zaboudsky, que la proportion de carbone dans le composé de C, O et H, après dessiccation, est comprise entre 66 et 67 p. 100 lorsqu'il provient de l'acier, 71 et 72 p. 100 s'il est extrait de la fonte.

Le résidu de la calcination est analysé comme le serait un laitier ou une scorie ordinaire; on y dose spécialement la silice, la chaux, la magnésie et l'alumine.

R. Frésénius, qui s'est servi, dès 1865, de ce mode d'attaque par le chlore sec, dans le but de rechercher si la fonte contenait du calcium et du magnésium à l'état métallique (*Zeitschrift für analytische Chemie*, 1865), a fait très justement observer que la silice du laitier demeure absolument intacte dans le résidu, tandis que la chaux et la magnésie peuvent être partiellement transformées en chlorures qui seront dissous par l'eau.

Il peut donc se trouver dans la solution aqueuse un peu plus de calcium et de magnésium qu'il n'y en avait à l'état d'alliage avec le fer métallique, le surplus ayant été emprunté au laitier; mais, si l'on a à sa disposition un fragment de laitier de la même coulée, on pourra, en en faisant l'analyse et la comparant à celle du silicate resté inattaqué par le chlore et par l'eau, calculer, d'après la proportion de silice, les quantités de chaux et de magnésie qui ont été enlevées au silicate et les retrancher de celles qui ont été dosées dans la solution aqueuse. Il est donc possible de déterminer ainsi : d'une part, le poids du *laitier* (ou de la *scorie*) qui se trouve à l'état d'inclusion dans le métal; d'autre part, la petite proportion des *métaux alcalino-terreux*, qui sont alliés avec le fer à l'état métallique (Frésénius).

On profitera de l'analyse du silicate, resté inattaqué par la chloruration, pour déterminer l'aluminium qu'il contient et, par comparaison avec le dosage de l'aluminium total effectué par l'une des méthodes précédentes, la proportion réelle, dans l'acier, de l'*aluminium* métallique que ces méthodes n'avaient pas fait connaître (voir la note de la p. 161).

B. — Méthode de voie humide pour le dosage de la scorie et de l'oxyde de fer.

On a proposé, pour le dosage de la scorie, contenue dans la fonte ou l'acier, différentes méthodes de voie humide, fondées sur l'emploi: 1° d'un courant électrique en présence d'acide chlorhydrique très étendu (Lipper); 2° de l'iode en présence de l'eau (Eggertz) ou du brome dans des conditions analogues (Werth). Ces méthodes sont moins sûres et pour le moins aussi difficiles à pratiquer que la chloruration par voie sèche, à laquelle nous réservons la préférence. De plus, elles ne donnent pas

le moyen de rechercher les métaux terreux et alcalino-terreux. Nous ne croyons donc pas devoir les exposer en détail.

On peut les réduire à leur plus grande simplicité, si l'on a seulement en vue un dosage approximatif de l'oxyde de fer, qui se rencontre parfois dans les aciers, notamment les aciers extra-doux, et qui les fait alors désigner sous le nom d'*aciers brûlés*.

Werth a pu constater que ces aciers renferment de petits grains d'oxyde magnétique Fe^3O^4, disséminés dans le métal, et qu'une proportion de 0,25 p. 100 de cet oxyde rend l'acier parfaitement insoudable, malgré une grande douceur.

Si l'on se propose seulement de constater la présence de l'oxyde magnétique et d'en évaluer la proportion d'une manière approchée, nous conseillons d'opérer de la manière suivante :

Prendre 20 grammes de l'acier à examiner, en petits fragments; les répartir également entre quatre ballons de 150 centimètres cubes de capacité, à fond arrondi, qu'on remplit presque entièrement d'eau distillée, récemment bouillie et refroidie ; on les fixe au moyen de supports dans une cuve remplie d'eau froide, constamment renouvelée; on verse dans chaque ballon du brome, de manière à recouvrir complètement le métal, et on laisse l'attaque s'opérer lentement, sans que le métal soit en contact direct avec l'eau.

Lorsque le métal paraît entièrement dissous, c'est-à-dire en général au bout de deux jours, on décante les dissolutions aqueuses et on réunit le brome et les résidus insolubles dans une seule capsule de porcelaine. On fait passer le brome dans un flacon bouché à l'émeri, et on lave le résidu à l'eau froide, — le tout en évitant autant que possible de respirer les vapeurs fatigantes du brome.

On chauffe le résidu avec une solution de potasse pour dissoudre la silice, la leucone, etc. Il ne reste alors que l'oxyde de fer, la scorie inattaquée et le composé bromuré et hydraté de carbone, qui est, en général, facile à brûler, grâce à sa grande division. La combustion s'obtient à une température qui ne modifie pas l'état de l'oxyde de fer.

On pèse après cette calcination modérée; on enlève l'oxyde magnétique de fer au moyen d'un aimant, et l'on pèse de nouveau. Ces deux pesées font connaître, avec une approximation suffisante, en général, la proportion de l'oxyde de fer et la proportion de scorie sur 20 grammes d'acier.

DOSAGE DU FER.

Lorsqu'on fait l'analyse complète d'une fonte, d'un acier ou d'un fer, il est fort utile de doser le fer, non par différence, mais par une opération spéciale, qui fournit ainsi un moyen de contrôle précieux de l'ensemble des dosages effectués sur les différents éléments. Le dosage du fer peut être fait, soit pondéralement par l'électrolyse, soit par les procédés volumétriques.

I. — Par l'électrolyse.

La méthode donnée par Alex. Classen fournit de fort bons résultats.

On prend pour électrode négative une capsule de platine d'environ $0^{m},09$ de diamètre, portée par trois petites pointes de platine disposées sur un anneau conducteur, tandis que l'électrode positive est constituée par un disque de platine d'environ $4^{cm},5$ de diamètre, au milieu duquel est fixée une tige de platine, ou par

un gros fil de platine enroulé en spirale dans un plan horizontal. Le courant est fourni par deux ou trois éléments de Bunsen ou par une pile thermo-électrique de Clamond chauffée modérément et capable de dégager jusqu'à 20 centimètres cubes de gaz tonnant par minute.

On prépare la solution en attaquant $0^{gr},20$ ou $0^{gr},50$ des copeaux métalliques par l'acide chlorhydrique et séparant la silice, comme d'ordinaire, par évaporation lente, au bain de sable ou au bain-marie, dessiccation à 100°, reprise par l'acide et filtration. Le liquide reçu dans la capsule de platine est concentré au bain-marie, puis évaporé avec de l'acide sulfurique pur, de manière à chasser l'acide chlorhydrique. On ajoute alors un peu d'eau et de l'ammoniaque, qui contribue à rendre la liqueur assez conductrice.

On verse dans la capsule de 1 à 2 centimètres cubes d'une solution concentrée d'oxalate de potasse (à 33 p. 100), c'est-à-dire moins qu'il n'en faudrait pour former un oxalate double ferroso-potassique avec les $0^{gr},20$ ou $0^{gr},50$ de fer mis en expérience. On étend à 25 centimètres cubes, on chauffe et on ajoute 3 à 4 grammes d'oxalate d'ammoniaque, qui doivent se dissoudre à chaud, sans produire de précipité.

On ajoute encore de l'eau, jusqu'à avoir 150 à 200 centimètres cubes de liquide, et on soumet à l'électrolyse avec l'aide de la chaleur, en employant un courant capable de dégager 10 à 12 centimètres cubes de gaz tonnant; vers la fin, on renforce l'intensité du courant jusqu'à 15 ou 20 centimètres cubes de gaz par minute.

Le sel ferrique qui existait au début est réduit en sel ferreux et la solution d'abord verte passe au rouge; puis le fer se dépose sur le platine en formant une couche brillante, d'un gris d'acier, qui adhère fortement à la capsule. A la fin, le liquide devient incolore.

Après avoir continué quelque temps le courant, on

s'assure qu'il ne reste plus de fer dans le liquide, en puisant quelques gouttes de celui-ci au moyen d'un tube capillaire, les portant sur un verre de montre posé sur un papier blanc, acidifiant par une goutte d'acide chlorhydrique et mettant une goutte de ferricyanure de potassium. Il ne doit pas se faire de coloration bleue, comme il s'en produit avec les sels ferreux même très étendus.

La réduction étant complètement achevée, on retire l'anode du liquide, on décante, on lave la capsule à trois reprises avec 5 centimètres cubes d'eau froide et encore trois fois avec de l'alcool concentré. On sèche quelques minutes, dans une étuve à 80 ou 90°, et, après refroidissement, on pèse. La capsule étant tarée, l'augmentation de poids fait connaître la proportion de fer métallique. Le dépôt est bien adhérent à la capsule; il peut rester plusieurs jours exposé à l'air sans s'oxyder.

S'il y a du manganèse avec le fer, il se produit une coloration rouge d'acide permanganique autour de l'anode; puis, lorsqu'on renforce le courant par un troisième élément Bunsen, il se forme un dépôt noir de bioxyde de manganèse, qui, en partie nage dans la solution, en partie se dépose sur l'anode. Il ne gêne pas le dépôt du fer sur la cathode.

Si le métal contient du cuivre, du cobalt, du nickel, ces métaux se déposent avec le fer, à l'état métallique. Le poids trouvé représente donc le poids total des métaux autres que le manganèse.

Si l'on veut porter dans le tableau d'analyse le poids du fer métallique seul, il faudra retrancher, en outre du poids de ces métaux, déterminé par leurs dosages, celui du fer contenu dans l'oxyde et dans la scorie. Enfin, d'après les expériences de Juptner, le dépôt galvanique contient toujours un peu de carbone (environ 0,07 de son poids); il conviendrait donc encore de retrancher cette

quantité pour avoir la proportion exacte de fer à l'état métallique.

II. — Par les procédés volumétriques.

On arrive beaucoup plus rapidement par les procédés volumétriques et, si le dosage n'est pas tout à fait aussi précis que par l'électrolyse, il l'est cependant autant que les autres dosages dont il s'agit de contrôler l'ensemble. On peut donc dire que son exactitude est suffisante.

On peut recourir à divers procédés volumétriques ; nous donnons la préférence, soit au procédé du permanganate de potasse, de Margueritte, pour une liqueur sulfurique, soit au procédé du protochlorure d'étain et du bichromate de potasse, de Kessler, combinaison des procédés de Penny et de Frésénius pour une solution chlorhydrique.

A. — *Méthode du permanganate.*

La solution devant contenir le fer à l'état de sulfate ferreux, on pourrait songer à dissoudre le métal directement dans l'acide sulfurique ou dans un mélange des acides sulfurique et chlorhydrique ; mais le dosage serait altéré d'une manière plus ou moins grave par la présence du composé organique provenant du carbone uni au fer et par celle des autres composés incomplètement oxydés formés par le silicium, le phosphore, etc. Il est donc indispensable de peroxyder tous les éléments dissous ; il ne suffit pas d'attaquer par l'acide azotique ou par l'eau régale ; il faut, par un procédé d'oxydation très énergique, brûler entièrement le composé organique.

S'il y a peu de carbone, comme dans les fers et les aciers doux, on peut employer l'une des méthodes suivantes :

On dissout 1 gramme de métal par 20 centimètres cubes environ d'acide azotique ajouté peu à peu, en évitant toute projection; puis on évapore en mettant, à la fin, 1 à 2 grammes d'azotate d'ammoniaque et remuant avec une baguette de verre; on chauffe jusqu'à déflagration modérée pour brûler la matière organique, on redissout avec un peu d'acide chlorhydrique concentré et on chasse cet acide en évaporant avec 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au sixième.

Ou bien : on attaque par l'acide chlorhydrique, qui a l'avantage d'éliminer l'arsenic, s'il y en a, en même temps qu'une partie du carbone, à l'état de composés hydrogénés gazeux, et on produit la peroxydation et la combustion du produit organique en chauffant avec un peu de chlorate de potasse, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur de chlore. On achève en rendant la liqueur sulfurique.

Ou encore : on attaque par 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au sixième, ce qui permet encore de chasser l'arsenic et une partie du carbone, puis on peroxyde le fer et on brûle la matière organique par de l'acide chromique ou du permanganate de potasse.

Si l'on fait l'essai sur de la fonte, il est bon, pour se débarrasser entièrement du carbone, de le brûler par une opération de voie sèche : on attaque 1 gramme par l'acide azotique; lorsque la dissolution est complète, on évapore à sec, on ajoute deux parties de carbonate de soude et une partie de nitre; on nettoie bien la capsule avec les réactifs alcalins et on fait passer le tout dans un creuset de platine, qu'on chauffe ensuite jusqu'à fusion. On reprend par l'eau chaude, on décante sur un filtre et, après un bon lavage, on redissout l'oxyde de fer sur le filtre par un peu d'acide chlorhydrique concentré, qu'on fait tomber sur le reste de l'oxyde dans la capsule de porcelaine; on chasse l'acide chlorhydrique par évaporation

avec 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au sixième. On brûle encore le peu de matière organique venant du papier au moyen du permanganate de potasse.

Après avoir, par l'un de ces moyens, préparé la dissolution de sulfate ferrique et fait disparaître toute matière capable d'exercer une réduction sur le permanganate, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à former un volume total de 500 centimètres cubes. On remue bien, pour rendre le liquide homogène, et on en prend, au moyen d'une pipette, pour une opération, exactement 200 centimètres cubes, correspondant à $0^{gr},400$ de la prise d'essai.

On verse les 200 centimètres cubes dans un ballon, que l'on chauffe au-dessous de 100°; on y introduit un poids connu, soit 1 gramme, de zinc pur en limaille, qui se dissout rapidement en dégageant de l'hydrogène et ramenant le sulfate ferrique à l'état de sulfate ferreux. Ce sel en solution acide est peu sensible à l'action oxydante de l'air atmosphérique; néanmoins, il est plus sûr d'opérer à l'abri de l'air, en faisant passer dans le ballon un courant d'acide carbonique. Quand tout le zinc a disparu, le fer ayant été entièrement réduit à l'état de sel ferreux, on fait couler d'une burette graduée la solution de permanganate, préparée en dissolvant 6 grammes de sel cristallisé dans 1 litre d'eau, de façon que $0^{gr},400$ de fer exigent de 45 à 50 centimètres cubes de la solution pour être peroxydés. On verse la liqueur d'abord assez vite, puis avec précaution, jusqu'à ce que la dernière goutte produise dans le liquide une coloration faible, qui persiste assez longtemps avec les liqueurs sulfuriques; on fait aussitôt la lecture. Pour éviter toute cause accidentelle d'erreur, on recommence le dosage sur 100 autres centimètres cubes de la solution ferrique et, si les résultats sont d'accord à une ou deux divisions près, on en prend la moyenne.

On doit presque toujours corriger un peu le résultat à

raison de la petite quantité de fer que renferme le zinc, même choisi comme pur. A cet effet on prend 10 centimètres cubes d'acide sulfurique au sixième, on ajoute de l'eau jusqu'à 100 centimètres cubes, on chauffe, on ajoute le même poids, un gramme, du même zinc et, après dissolution complète, on fait couler quelques gouttes de permanganate de la burette jusqu'à coloration rose et l'on fait la lecture; le nombre de divisions trouvées ici doit être retranché du nombre observé dans le dosage précédent.

Il faut, pour conclure exactement du volume de la liqueur titrée de permanganate au poids du fer correspondant, avoir fait un titrage bien précis de cette liqueur. On y arrive très bien au moyen d'un poids connu de fer pur, comme l'a enseigné Margueritte. On pèse exactement 1 gramme de fer chimiquement pur ou $1^{gr},005$ de fil de fer très doux, où l'analyse a révélé 5 millièmes de substances étrangères. On le jette dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes contenant 20 centimètres cubes environ d'acide sulfurique et 100 centimètres cubes d'eau récemment bouillie, après avoir chassé l'air du ballon par l'acide carbonique; on le ferme par un bouchon avec tube de dégagement et l'on chauffe jusqu'à dissolution complète du fer et ébullition; on achève de remplir à peu près jusqu'au trait avec de l'eau bouillie, on ferme bien et on laisse refroidir, puis on complète exactement les 500 centimètres cubes.

On prélève avec une pipette 100 centimètres cubes du liquide, renfermant $0^{gr},200$ de fer à l'état de sulfate ferreux, et l'on ajoute dans le même vase 100 centimètres cubes d'eau bouillie; puis on fait couler la même solution de permanganate jusqu'à production de la coloration rose faible et on fait la lecture.

On renouvelle l'essai sur un second volume égal de la solution ferreuse et l'on prend la moyenne. A moins d'erreur accidentelle, qui nécessiterait un troisième essai,

l'accord doit se produire à une division près, soit 1/10 de centimètre cube de la solution, c'est-à-dire que l'écart est au-dessous de 1 milligramme de fer.

La comparaison des volumes de permanganate employés dans le titrage et dans le dosage fait donc connaître la proportion de fer avec une approximation de 1 milligramme.

Le procédé Margueritte, pratiqué ainsi que nous venons de le dire, n'est pas influencé par la présence des substances étrangères, autres que le carbone, ordinairement contenues dans les fontes, les fers ou les aciers. La silice et l'acide phosphorique, les oxydes de manganèse, de nickel, de cobalt, de chrome, n'éprouvent aucune modification par l'emploi des liqueurs réductrice et oxydante. Le tungstène et le titane doivent être isolés dans les premières opérations. L'arsenic et le cuivre pourraient avoir une influence par suite de leurs changements d'état d'oxydation; mais l'arsenic, ordinairement en très faible quantité, est éliminé dès le début, lors de l'attaque du fer par l'acide chlorhydrique ou sulfurique; le cuivre et ce qui peut rester d'arsenic sont précipités par le zinc métallique, ils n'entravent donc pas le dosage du fer.

B. — *Méthode du protochlorure d'étain, du bichlorure de mercure et du bichromate de potasse.*

La seconde méthode, qui nous semble devoir être particulièrement recommandée, si l'on veut opérer sur une liqueur chlorhydrique, a été formulée par F. Kessler (*Zeitschrift für analytische Chemie*, 1872); elle est fondée sur la réduction du perchlorure de fer par le protochlorure d'étain, dont l'excès est ramené à l'état de bichlorure par le bichlorure de mercure, et sur l'oxydation du protochlorure de fer par le bichromate de potasse en solution titrée, suivant le procédé de Penny.

On commence par dissoudre le métal et brûler le carbone comme précédemment, en attaquant 1 gramme des copeaux métalliques par l'acide chlorhydrique, filtrant, s'il y a lieu de séparer le graphite, et peroxydant par le permanganate de potasse ou l'acide chromique, de manière à détruire la matière organique. Quand il n'y a plus aucune odeur de chlore, on étend d'eau et l'on forme exactement 500 centimètres cubes, mesurés à froid. On fait alors deux dosages, chacun sur 200 centimètres cubes de la solution ferrique.

Le liquide étant placé dans un verre cylindrique, on y verse une solution de protochlorure d'étain, qui fait disparaître peu à peu la coloration jaune du perchlorure de fer. On va jusqu'à la disparition complète, en employant le protochlorure en léger excès; mais, avant de procéder au dosage, on détruit tout excès de ce réducteur au moyen d'une quantité plus que suffisante (par exemple 10 centimètres cubes d'une solution saturée) de bichlorure de mercure, qui le fait passer à l'état de bichlorure d'étain, en formant lui-même un précipité de protochlorure de mercure. L'excès de bichlorure de mercure et celui de bichlorure d'étain sont sans action sur le protochlorure de fer, de même que sur le réactif oxydant à employer par la suite.

Sans séparer le dépôt, on procède au dosage du sel ferreux par le bichromate de potasse en solution titrée, en se servant du prussiate rouge comme indicateur, procédant par touche et déterminant la fin de la réaction de la façon suivante :

On verse le bichromate dans la solution ferreuse assez fortement acide pour qu'il ne puisse pas se produire d'oxyde salin brun de chrome, mais seulement du sesquichlorure, donnant à la liqueur une coloration de plus en plus verte. Lorsqu'on croit avoir presque achevé la peroxydation du fer, on prend avec la baguette de verre une

goutte de la liqueur et on la porte sur une soucoupe de porcelaine, où l'on a, d'avance, déposé des gouttes de ferricyanure de potassium. Le contact des gouttes détermine aussitôt une tache d'un bleu foncé, s'il y a une proportion notable de sel ferreux; à mesure qu'il reste moins de ce sel, il faut plus de temps et des gouttes plus grosses pour que l'effet se produise. Il n'y a plus de coloration bleue, dès que le fer a été entièrement peroxydé. Mais, au lieu de s'arrêter à la disparition du phénomène, il vaut mieux, pour terminer, procéder en sens contraire et s'arrêter à l'apparition de la couleur bleue; cela permet plus de précision, A cet effet, on ne craint pas de mettre quelques gouttes de trop de bichromate, pour être sûr que la peroxydation soit complète et on lit exactement le volume de la solution titrée. On verse alors une solution de protochlorure de fer, titrée par comparaison avec la précédente, et on porte de même des gouttes du liquide au contact de gouttes de ferricyanure de potassium; on s'arrête au moment où apparaît la coloration bleue. On fait aussitôt la lecture et l'on retranche du nombre des divisions de bichromate le nombre des divisions du protochlorure de fer. On peut même répéter deux ou trois fois la transformation, alternativement par l'oxydant et par le réducteur, et prendre la moyenne des lectures, comme plus sûre qu'une seule d'entre elles.

Pour préparer la solution titrée de bichromate, F. Kessler a recommandé de fondre le sel, purifié par cristallisation, dans un vase de verre placé lui-même dans un bain de bichromate du commerce fondu sur le feu; s'il arrive que celui-ci perde un peu d'oxygène, cela n'est pas à craindre pour le bichromate qui n'est pas chauffé à feu nu.

La solution décime est préparée au moyen d'un dixième d'équivalent de bichromate (14^{gr},726) et d'eau distillée jusqu'à un litre. Cette solution a l'avantage d'être facile

à obtenir et de se conserver parfaitement en flacon bouché à l'émeri.

Les substances étrangères, qui se rencontrent dans les fontes et aciers, sont, pour la plupart, sans influence; cependant il est nécessaire d'éliminer le cuivre, dont le chlorure empêcherait de distinguer la réaction normale d'une très petite quantité de protochlorure de fer sur le ferricyanure de potassium.

Il suffit, pour se débarrasser du cuivre (et accessoirement de l'arsenic, s'il en reste) de les précipiter par l'hydrogène sulfuré dans la première solution chlorhydrique; on filtre pour isoler les sulfures avec la silice et le graphite, on chasse l'hydrogène sulfuré par la chaleur et l'on peroxyde par le permanganate, puis on continue l'opération telle que nous venons de la décrire.

MARCHE A SUIVRE POUR UNE ANALYSE D'ACIER ORDINAIRE.

Après avoir exposé les méthodes par lesquelles on arrive à faire isolément le dosage des différentes substances qui peuvent se rencontrer dans des échantillons variés de fonte, de fer ou d'acier, nous ne chercherons pas à tracer ici la marche d'une analyse générale, dans laquelle on voudrait tenir compte à la fois de tous les éléments, communs ou rares, dont la présence peut être due soit à la composition des minerais, soit aux substances introduites au cours de la fabrication. Mais il peut y avoir quelque utilité à revenir en peu de mots sur la marche à suivre la plus simple pour analyser un acier ordinaire et y doser les éléments qu'il contient le plus fréquemment, c'est-à-dire le carbone, le silicium, le phosphore, le soufre, le manganèse et peut-être le cuivre et le nickel.

On peut se borner à faire trois opérations distinctes : l'une pour le carbone, la seconde pour le silicium et le phosphore, la troisième pour le soufre et les métaux.

1° — *Carbone.*

La détermination du carbone total se fait dans une opération spéciale, par l'une des méthodes indiquées (pages 11 à 46. On opère sur une prise d'essai de 1 à 5 grammes, suivant la nature du métal. On peut recommander, dans la plupart des cas, soit la dissolution des métaux par le chlorure double de cuivre et de potassium, suivie de la combustion du carbone par voie sèche ou par voie humide (p. 23), soit l'attaque oxydante des métaux et du carbone par l'emploi simultané de l'acide sulfurique et de l'acide chromique (p. 35 et 39).

Le dosage du graphite et l'estimation du carbone combiné, si on les jugeait utiles, se feraient par deux opérations distinctes, l'une sur 2 ou 5 grammes (p. 46), l'autre sur $0^{gr},10$ de métal (p. 47).

2° — *Silicium et phosphore.*

Suivant la teneur présumée en silicium, on opérera sur une quantité de 2 à 5 grammes de métal; cette quantité pourra être trop grande pour le phosphore; mais il suffira de faire le dosage de cet élément sur une partie seulement du liquide mesuré après séparation de la silice.

Celle-ci est isolée par attaque du métal au moyen de l'acide azotique, évaporation avec de l'acide sulfurique et redissolution par l'eau. On la pèse après lavage et calcination et on vérifie ou rectifie ce dosage en chauffant avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique, puis terminant par une calcination et une nouvelle pesée.

Après destruction des composés du carbone par l'acide chromique, on précipite le phosphomolybdate d'ammoniaque à 100°; on le redissout par l'ammoniaque et on le précipite une seconde fois à 40° avec une composition bien définie; puis on le dose, soit par pesée directe, soit par une méthode volumétrique (p. 64 à 69).

3° — *Soufre et métaux.*

On opère sur 5 grammes du métal en copeaux ou en grains; on l'attaque par l'acide chlorhydrique étendu d'eau, après avoir balayé l'air des appareils par l'acide carbonique. On complète l'attaque, en chauffant jusqu'à ébullition, et, renouvelant le courant d'acide carbonique, on fait passer tous les gaz dégagés dans un appareil à boules que l'on a garni, ou d'acide chlorhydrique bromé, ou de permanganate de potasse rendu alcalin, ou d'eau oxygénée rendue ammoniacale. L'hydrogène sulfuré dégagé (p. 85 à 87) est transformé en acide sulfurique et dosé à l'état de sulfate de baryte. Il est parfois nécessaire de reprendre, par voie humide ou par voie sèche, le résidu de la première attaque, pour y doser le soufre qu'il peut encore contenir (p. 84).

On continue le dosage des métaux sur la solution chlorhydrique provenant de l'attaque. Cette liqueur est évaporée à sec, chauffée à 120° et reprise par l'acide chlorhydrique, étendue d'eau et filtrée, puis peroxydée à l'ébullition par de l'acide azotique versé goutte à goutte ou par un courant de chlore; on chasse le chlore ou les vapeurs nitreuses par la chaleur et on réduit le liquide à un volume de 10 à 15 centimètres cubes.

On applique alors le procédé de Rothe pour éliminer le perchlorure de fer au moyen de l'éther (p. 123) et on procède au dosage des autres métaux, manganèse, nickel

et cuivre, s'il y a lieu, suivant les méthodes qui ont été précédemment indiquées (p. 142).

Nous ne croyons pas devoir parler ici de la recherche des gaz (azote, hydrogène, hydrogènes carbonés, oxyde de carbone et acide carbonique), qui peuvent exister dans les fontes, les aciers ou les fers. De très intéressantes expériences ont été faites sur ce sujet par Frémy, Troost et Hautefeuille, Ledebur, Frésénius, Ullgreen, Müller.

Mais nous nous bornerons à signaler ces travaux, sans les analyser. L'extraction des gaz est une opération délicate et, dans l'état actuel de nos connaissances, il ne semble pas que l'on puisse encore tirer de leur dosage aucune conclusion précise sur les propriétés des métaux, où ils sont renfermés.

TABLE DES MATIÈRES

Pages.

Introduction 1
Prise d'essai pour l'analyse 2
Essais chimiques 4

Dosage du carbone 5

États variés du carbone 6
Carbone total 11

I. Méthodes de voie sèche 11

A. Oxydation par l'oxygène au rouge 11
Emploi d'un courant de chlore sec 17
B. Oxydation par le bisulfate de potasse au rouge 18

II. Méthodes de voie humide 20

A. Emploi du bichlorure de mercure 21
B. Emploi du bichlorure de cuivre et du chlorure de potassium. 23
C. Emploi direct et simultané de l'acide sulfurique et de l'acide chromique 31
Modifications à la méthode d'attaque par les acides sulfurique et chromique 33
D. Détermination de l'acide carbonique en volume 39
Graphite et carbone graphitique 46
Carbone combiné et dissous 47

Dosage du silicium 54

I. Voie sèche 55
A. Grillage et emploi de l'acide chlorhydrique gazeux 55
B. Emploi du bisulfate de potasse 57

II. Voie humide 57

A. Emploi de l'acide sulfurique 57
B. Emploi des acides azotique et chlorhydrique 59

Dosage du phosphore 60

Méthodes pondérales 61
A. Dosage à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque 61

Pages.

B. Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie. 62
C. Méthode de Boussingault et Müntz. 63
D. Méthode de A. Carnot. 64
Méthode volumétrique. 68

Recherche du phosphore, de l'arsenic et du cuivre 70

Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate de bismuth. 74

Dosage de l'arsenic seul à l'état de sulfure. 75

Méthode d'analyse par le chlore sec (Schlœsing). 77

DOSAGE DU SOUFRE. 82

Méthodes pondérales (pesée du sulfate de baryte) 82

I. Après dissolution totale par l'eau régale. 82

II. Après dissolution du fer seul 83

III. Après volatilisation du soufre 84

A. Par l'emploi d'acides non oxydants. 84
B. Par l'emploi de gaz hydrogène et acide carbonique 87
C. Par l'emploi du chlore sec. 90

Méthodes volumétriques et colorimétriques (par dégagement d'hydrogène sulfuré) 90

I. Lame d'alliage argent et cuivre 90

II. Papier à l'acétate de plomb. 91

III. Toile à l'acétate de cadmium. 93

IV. Dosage volumétrique du sulfure de cadmium par l'iode 95

DOSAGE DU MANGANÈSE 96

I. Métal riche en manganèse 97

A. Méthode pondérale par les acétates et le brome. 97
B. Méthode volumétrique par l'oxyde de zinc et le permanganate de potasse 99

II. Métal contenant quelques centièmes de manganèse. 102

C. Méthode pondérale par le chlorate de potasse 102
D. Dosage volumétrique après emploi de chlorate 105
E. Méthode volumétrique par l'eau oxygénée et l'ammoniaque . 106

III. Métal ne renfermant que quelques millièmes de manganèse . . 110

F. Méthode volumétrique par le bioxyde de plomb 110
G. Méthode volumétrique par le tétroxyde de bismuth 113
H. Méthodes colorimétriques 114
1. Coloration par l'acide permanganique. 114
2. Coloration par les métaphosphates manganiques 119

SÉPARATION DU FER DE DIVERS AUTRES MÉTAUX PAR DISSOLUTION DU PERCHLORURE DE FER DANS L'ÉTHER. 123

Pages

DOSAGE DU CHROME 127

I. Désagrégation et séparation du chrome 128

a. Emploi de la potasse et du chlorate de potasse 128
b. Emploi du bisulfate de potasse, du carbonate et du nitre . . 128
c. Emploi de l'acide chlorhydrique, du carbonate de potasse et du nitre 129
d. Emploi de l'acide sulfurique, de l'acide azotique et du chlorate de potasse 130
e. Emploi de l'acide sulfurique et du permanganate de potasse. 131
f. Emploi de l'acide azotique et du bioxyde de plomb 131

II. Dosage pondéral 132

A. Précipitation à l'état de chromate de plomb 132
B. Précipitation du chromate mercureux 133
C. Réduction de l'acide chromique par l'hydrogène sulfuré . . . 133
D. Réduction par l'eau oxygénée 134

III. Dosage volumétrique 135

E. Par le sel de Mohr 135
F. Par l'eau oxygénée 136
G. Dosage du chrome et du manganèse 138

Aciers au nickel 140

Aciers au nickel et au chrome 142

DOSAGE DU TUNGSTÈNE 146

DOSAGE DU MOLYBDÈNE 149

DOSAGE DU TITANE 150

I. Titane seul 151

II. Titane, phosphore et arsenic 153

RECHERCHE DU VANADIUM 155

DOSAGE DE L'ALUMINIUM 157

I. Alliages riches en aluminium 157

II. Fontes ou aciers renfermant de très faibles proportions d'aluminium 158

A. Précipitation du phosphate d'alumine après réduction du sel de fer 158
B. Dosage de l'alumine après séparation du fer par l'électrolyse 160

RECHERCHE SIMULTANÉE DE L'ALUMINIUM, DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM . . 161

Pages

DOSAGE DU LAITIER OU DE LA SCORIE ET DES MÉTAUX TERREUX ET ALCALINO-TERREUX 164

A. Méthode de voie sèche. 164
B. Méthode de voie humide pour le dosage de la scorie et de l'oxyde de fer. 166

DOSAGE DU FER. 168

I. Par l'électrolyse. 168
II. Par les procédés volumétriques 171

A. Méthode du permanganate de potasse. 171
B. Méthode de protochlorure d'étain, du bichlorure de mercure et du bichromate de potasse. 175

MARCHE A SUIVRE POUR UNE ANALYSE D'ACIER ORDINAIRE. 178

Fig.6.

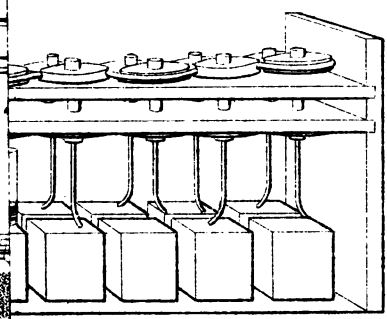
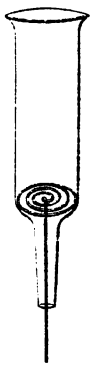


Fig.7.



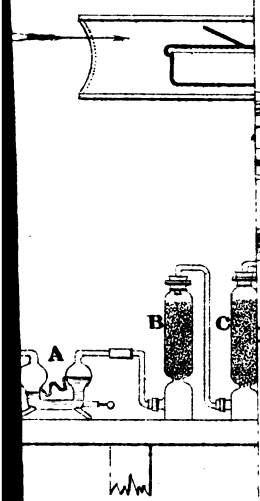


Fig.5.

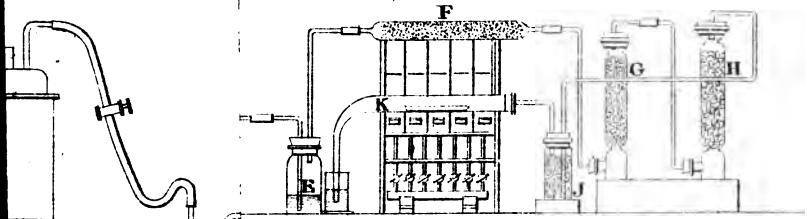
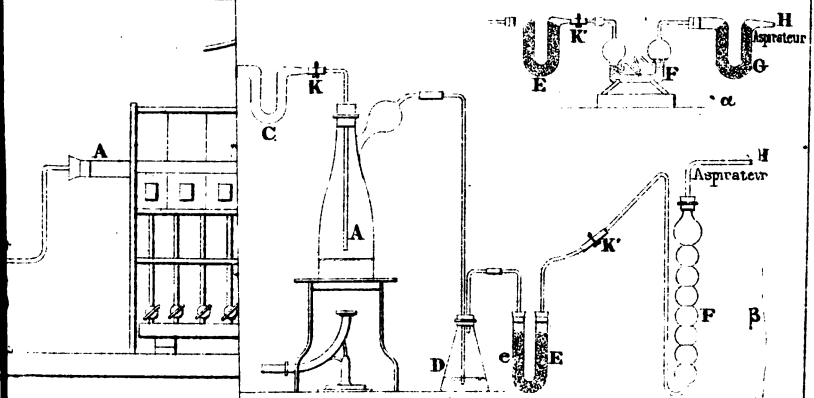


Fig.8.



Auto-Imp. L. Courtier, 43, rue de Dunkerque, Paris.

Fig.6.

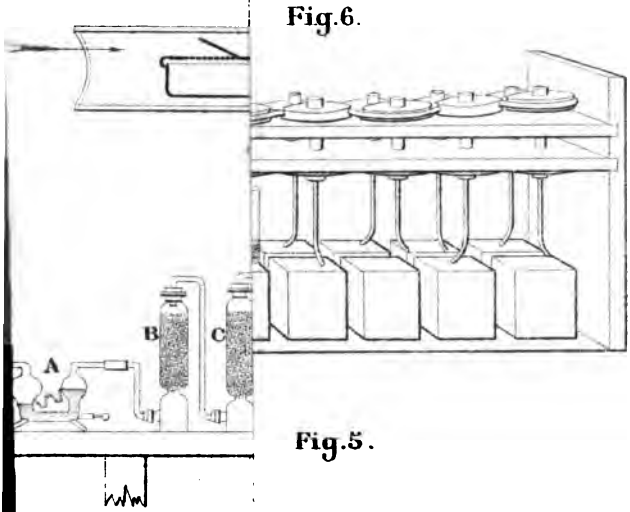


Fig.7.

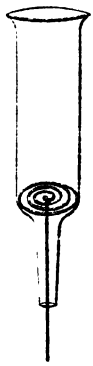


Fig.5.

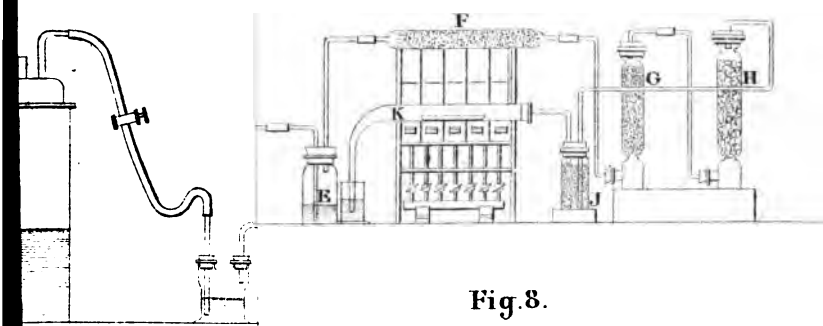
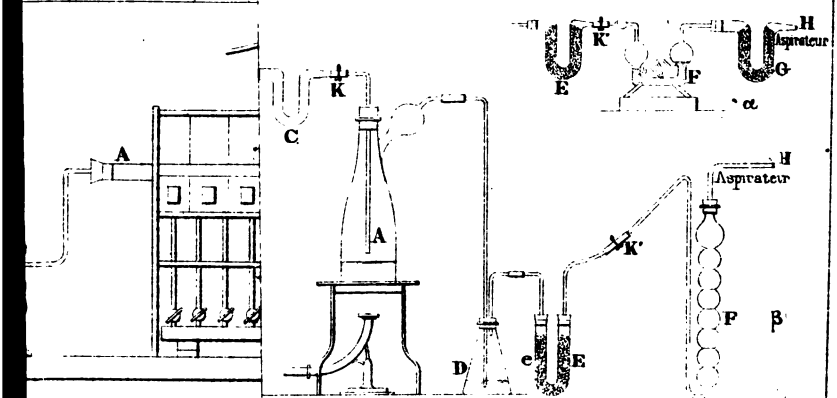


Fig.8.



Auto-Imp. L. Courtier, 43, rue de Dunkerque, Paris.

Fig.2.

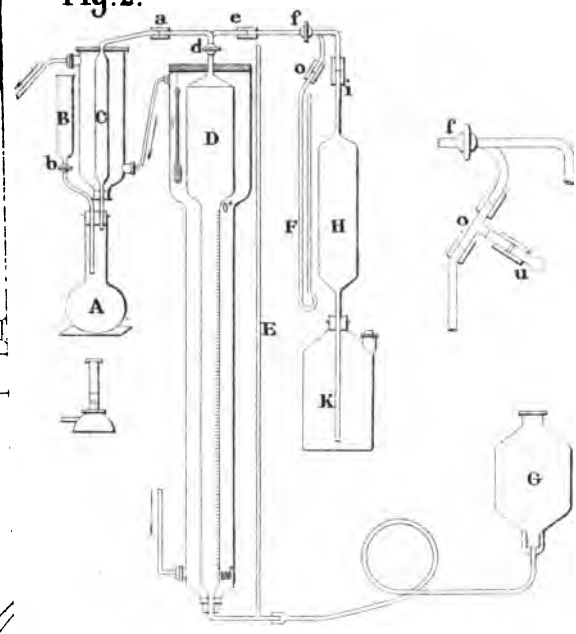
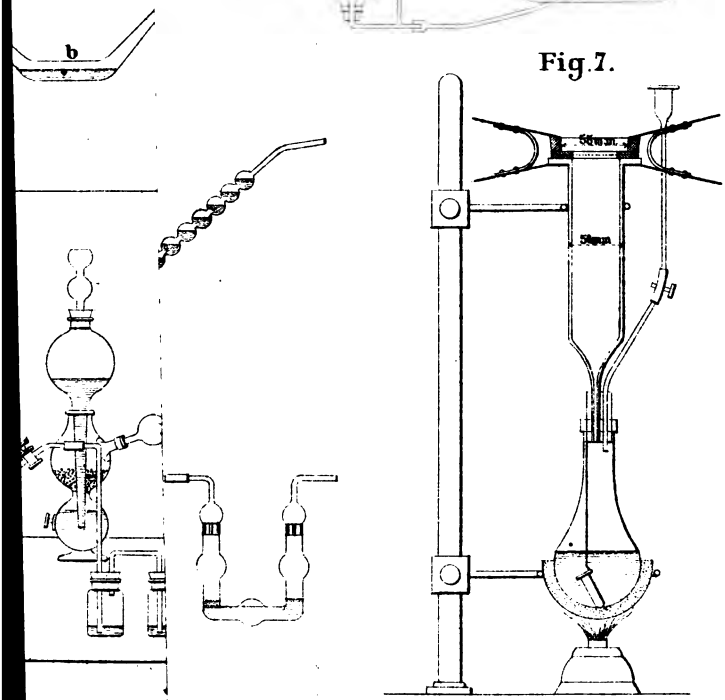


Fig.7.



Auto-Imp. L. Courtier, 43, rue de Dunkerque, Paris.

3 2044 036 362 200